

## Polyetherimide-PVP 용액의 상전이를 통한 아연공기전지의 다공성 분리막 제조

조 유 송 · 김 영 경 · 구 자 경<sup>†</sup>

한국기술교육대학교 에너지 · 신소재 · 화학공학부  
(2014년 5월 12일 접수, 2014년 6월 21일 수정, 2014년 6월 25일 채택)

### Preparation of Porous Separators for Zn Air Batteries through Phase Inversions of Polyetherimide-PVP Solutions

Yu Song Cho, Young Kyoung Kim, and Ja-Kyung Koo<sup>†</sup>

School of Energy · Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600  
Chungjeolno, Byungchonmyun, Chonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received May 12, 2014, Revised June 21, 2014, Accepted June 25, 2014)

**요 약:** 아연공기전지의 분리막으로 사용하기 위한 Polyetherimide (PEI) 재질의 막을 제조하였다. 막의 제조는 상전이법을 통하여 이루어졌으며, 캐스팅 용액은 PEI, n-methylpyrrolidone (NMP) 및 polyvinylpyrrolidone (PVP)으로 이루어졌다. 제조한 분리막을 이용하여 아연공기전지를 제작하였다. 캐스팅 용액 내의 PEI 함량과 캐스팅 용액에 대한 PVP 첨가량이 분리막의 모폴로지, 기계적 강도와 이온전도도에 미치는 영향은 각각 SEM, 인장강도실험 및 임피던스 실험을 통하여 측정, 평가하였다. 아연공기전지의 전기화학적 성능은 정전류 방전실험을 통하여 측정하였다. 캐스팅 용액 중의 PEI 함량이 증가함에 따라 분리막의 기계적 강도는 증가하였으며, 캐스팅 용액에의 PVP 첨가는 분리막의 기계적 강도에 큰 영향을 미치지 않았다. 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 분리막의 이온전도도는 감소하였다. 용액에 PVP를 첨가하는 데에 있어서 첨가량 10 wt%까지는 첨가량의 증가에 따라 분리막의 이온전도도는 증가하였다. PVP 첨가량이 10 wt%에서 이온전도도는 0.1 S/cm의 최대 값을 보인 후 추가의 첨가에 따라서는 이온전도도가 감소하였다. 분리막의 이온전도도는 공기아연전지의 용량에 큰 영향을 미쳤으며, 높은 이온전도도를 갖는 분리막으로 제조한 전지가 높은 용량을 보였다.

**Abstract:** Polyetherimide (PEI) membranes for separators in Zn air batteries were prepared via phase inversion process from casting solution composed of PEI, n-methylpyrrolidone (NMP), and polyvinylpyrrolidone (PVP). Furthermore, Zn air batteries were fabricated with the separators. The effects of PEI content and PVP addition in the casting solution on the morphology, mechanical strength, ionic conductivity were investigated through SEM, stress-strain test and ac impedance test. The electrochemical performances of the batteries were evaluated through galvanostatic discharge analysis. The mechanical strength of the membrane increased with increasing PEI composition in the casting solution. Little effect of PVP addition into the solution on the mechanical strength of the membrane was investigated. The ionic conductivity value decreased with increasing PEI composition in the solution. With addition of PVP, ionic conductivity of membrane increased until 10 wt% to show the maximum value of 0.1 S/cm. In the higher range of PVP addition over 10%, the ionic conductivity decreased with increasing PVP addition. Ionic conductivity of separator strongly affected the capacity of Zn air battery, and the battery assembled with the separator which showed high ionic conductivity showed high capacity.

**Keywords:** phase inversion; separator; Zn air battery; IR drop; discharge capacity

#### 1. 서 론

최근 전지에 관련하여 가장 큰 관심사는 에너지 저장 효율을 높이는 것이다. 현재 가장 높은 에너지 효율의 전지로서 리튬이온전지가 알려져 있으며, 리튬이온전지는 가전제품과 전기자동차 분야에 걸쳐 가장 널리 사용

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jay@koreatech.ac.kr](mailto:jay@koreatech.ac.kr))

하고 있는 전지이기도 하다. 그러나 에너지 저장 효율을 향상시키는 데에 있어서 리튬이온전지는 그 한계에 도달한 것으로 보이며, 화재 및 폭발의 위험성과 함께, 리튬이온전지의 수요가 향후 크게 증가할 경우 리튬자원의 수급에도 큰 문제가 야기될 가능성이 상존한다. 이러한 여러 문제점으로 인하여 추후 리튬이온전지의 한계성을 극복하고 이를 대체할 수 있는 차세대 전지 개발의 필요성이 제기될 수 있다. 이러한 필요성에 대하여 아연공기전지는 여러 대안 중 하나가 될 수 있다. 아연공기전지는 금속 아연과 대기 중 산소와의 산화반응을 통하여 전기에너지를 얻기 위한 일종의 화학전지이며, 그 에너지 저장효율은 리튬이온전지에 대하여 최대 4배에 이르는 것으로 알려져 있다[1]. 아연공기전지는 또한 그 주원료인 아연의 가격이 리튬에 매우 저렴하며, 그 공급도 매우 용이하고 그 안전성에 대한 우려도 전혀 없다는 장점이 있다. 여기에, 아연공기전지의 원료인 아연과 그 반응의 산물인 이산화 아연 모두가 환경에 전혀 무해하므로 친환경 에너지원으로서의 장점을 아울러 지닌다. 이와 같은 여러 가지 장점을 고루 지닌 아연공기전지는 향후 차세대 전지로서의 가능성을 충분히 갖추었다고 볼 수 있다.

이러한 장점에 비해 아연공기전지는 수용액 상태의 전해질 용액을 사용하고, 음극은 전해질 수용액으로 팽윤된 겔 전극형태로 사용하며, 가동 중에는 대기와의 접촉 및 물질전달이 지속적으로 이루어지는 특성을 지닌다. 이러한 특성으로 인하여 온도, 습도 등의 기상조건에 따라 전해질 수용액의 증발, 응축이 일어나며, 겔 전극의 수축 팽창이 반복되고, 이는 전지의 단락이 야기할 수 있다는 단점도 아울러 지닌다. 이에 아연공기전지에서 분리막은 양 전극 사이의 직접적인 접촉을 방지하면서 전해질 수용액 내 이온의 이동을 원활하게 하는 일반적인 역할 이외에도 음극의 팽창, 수축 등으로 인한 겔 음극의 부피변화를 어느 정도 억제하여 단락을 방지하는 지지체로서의 기능도 아울러 지니며 이를 위한 최소한도의 기계적 강도가 요구된다.

아연공기전지의 또 다른 문제점은 현재 그 활용처가 보청기와 같은 낮은 에너지를 요구하는 전기제품에 한정되어 사용되고 있다는 점이다. 이러한 한정된 용도로 인하여 각 부품에 대한 연구가 널리 이루어지지 않는 것이며, 아연공기전지 내의 분리막에 대한 연구도 깊이 이루어지지 않는 실정이다. 최근까지 아연공기전지에 대하여서는 단순히 리튬이온전지의 분리막으로

사용화되어 사용하고 있는 PE 및 PP 재질의 다공성 분리막을 사용하여 연구에 임한 정도가 알려져 있었다[1,2]. 그러나 PE 및 PP는 매우 높은 소수성이므로 수용액 상태의 전해질을 사용하는 아연공기전지에서 이들 재질의 분리막을 설치할 때에 큰 불편이 야기될 수 있다. 또한, 이들 소수성 재질의 분리막이 아연공기전지에 사용될 경우 수용액 전해질에 대한 보유능력이 떨어져서 분리막을 통한 이온의 이동이 크게 저하될 수도 있다. 이에 대한 해결책의 일환으로 겔 고분자 전해질의 사용이 제시된 바 있다[3,4]. 그러나 겔 고분자 전해질은 낮은 기계적 강도로 인하여 그 사용에 한계를 갖게 된다. 겔 고분자 전해질의 낮은 기계적 강도를 극복할 수 있는 방안으로 앞서 언급한 기계적 강도가 비교적 높은 PE 및 PP 재질의 다공성 분리막의 표면을 선평화 하여 친수성으로 전환함으로써 높은 이온전도도와 기계적 강도를 함께 얻으려는 연구가 진행된 바 있다[5,6]. 이와 같은 연구의 결과로서 표면 선평화의 진행에 따라 분리막을 통한 이온전도도가 증가하며, 이에 대한 대가로 기계적 강도가 감소하는 경향에서 최적점의 인장강도 값을 4.29 MPa로 제시하였다[6].

본 연구진은 이전에 상전이법을 이용하여 다공성 polyethersulfone (이하 PES) 재질의 다공성 분리막을 제조, 연구하였다[7]. 다공성 분리막을 제조하는 데에 있어서는 침지침강법을 통한 상변환(phase inversion)법을 사용하였으며, 분리막의 공극 구조를 조절하는 목적으로 수용성 고분자인 polyvinylpyrrolidone (이하 PVP)을 첨가제로 사용하였다. 침지침강법을 통한 상변환법은 다공성 고분자막을 제조하는 가장 일반적인 방법으로 알려져 있으며[8-10], PVP 등의 친수성 고분자를 첨가하여 공극의 구조를 조절하는 연구도 다수의 연구진에 의해 진행된 바 있다[11-16]. 본 연구에서는 이전 연구의 사용한 PES 재질에 비해 기계적 강도가 월등한 재질인 polyetherimide (이하 PEI) 재질로 대체하여 기계적 강도의 개선을 이루도록 하였다. 이를 통하여 높은 기계적 강도와 원활한 이온전도가 기대되는 분리막의 제조, 연구에 임하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 상변환을 통한 분리막의 제조

분리막 제조를 위한 상변환 과정에서의 고분자로 PEI (Ultem-1000), 용매로 N-methylpyrrolidone (NMP,

Duksan, 99.5%), 비용매로 물, 그리고 첨가제로서 PVP (Sigma-aldrich, 9003-39-8, mw = 10,000)를 사용하였다. PEI 분말은 100°C, 진공에서 6시간 이상 건조하여 수분을 충분히 제거한 후 사용하였다. NMP와 PVP는 전처리 없이 사용하였다. 고분자와 용매의 혼합물 혹은, 고분자와 용매의 혼합물에 첨가제를 추가하여 만든 캐스팅 용액을 유리 기판 위에 doctor blade를 사용하여 200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 캐스팅한 후 즉시 25°C로 온도조절된 항온조에 침지하여 막을 형성시켰다. 침지과정을 6시간 이상 지속하여 캐스팅 용액 내의 용매와 캐스팅 용액 주변의 비용매 사이의 충분한 확산교환을 이루면서 다공성 비대칭막을 형성하도록 하였다. 제조한 다공성 비대칭막은 초순수 내에 24시간 침지하여 막 내부에 잔류하는 용매성분을 제거하였다. 첨가제를 사용하지 않은 분리막은 PEI 질량분율을 각각 20, 25 및 30%의 용액을 사용하였으며, 첨가제를 사용할 경우 PEI 질량분율 20%의 용액에 각각 5, 10 및 15%의 PVP를 첨가한 용액을 사용하였다.

## 2.2. SEM

상전이법을 통하여 제조한 분리막의 단면은 scanning electron microscopy (SEM, CX-200TA)를 통하여 관찰하였다. SEM 촬영을 위하여 샘플은 액체질소를 이용하여 극저온 처리 후 절단하였으며, 촬영 이전에 샘플의 표면에 금 코팅하여 촬영하였다.

## 2.3. 분리막의 기계적 특성

아연공기전지에서의 분리막의 기능으로는 양극과 음극 간의 직접적인 접촉을 방지하는 절연체의 기능과 이온전도의 매개체로서의 기능 등 일반적인 기능 이외에도, 기상 조건에 따라서 반복되는 겔 전극의 팽창과 수축을 견뎌내고 억제하는 지지체로서의 기능도 요구된다. 그러므로 아연공기전지의 분리막은 인장강도와 같은 기계적 특성이 중요한 요소로 작용한다. 이러한 인장강도를 측정하기 위하여 본 연구에서는 20°C에서 인장강도 측정기(H5KT, Tinius Olsen)를 통해 분리막의 인장강도를 측정하였다.

## 2.4. 이온전도도 측정

분리막을 통한 이온의 이동현상은 전지의 성능을 결정짓는 중요한 요소가 된다. 본 연구에서의 분리막은 이온전도 및 전자전도가 전혀 이루어지지 않는 물질인 PEI로

서 양 전극의 직접적인 접촉을 방지하는 절연체로 작용함과 동시에, 다공성 구조의 공극을 통하여 전해질 수용액을 함침, 수용하고, 이를 통하여 이온의 이동이 이루어지도록 하는 매체로서의 기능을 지닌다. 이러한 다공성 분리막에서의 이온의 이동현상에 대한 척도로서 가장 널리 사용되고 있는 방법은 분리막의 재질과 분리막 공극이 수용하는 전해질 용액 간의 복합체에 대하여 균일물질의 이온전도도를 측정하는 경우와 동일한 방법으로 총괄 이온전도도(이하 이온전도도)를 측정하고 이를 분리막을 통한 이온이동의 기준으로 삼는 것이다. 이러한 방법은 균일물질인 겔전해질과 같은 여타 물질과의 성능비교 등에서 매우 편리하므로 거의 모든 연구진에 의해 분리막 성능의 척도로 널리 사용되고 있다. 이온전도도 측정을 위한 시료는 면적 4  $\text{cm}^2$ 의 다공성 분리막을 전지에서 사용하는 전해질 용액인 8.5 M KOH 용액으로 함침한 후 스테인리스 극판 사이에 끼운 채로 압착하여 제조하였으며, 이를 알루미늄 플라스틱 파우치로 포장, 밀봉하여 실험에 임하였다. 이온전도도는 20°C의 온도가 보존되는 항온용기 내에서 임피던스 실험(WEIS510, Wonatech)을 통하여 측정하였다. 임피던스 실험에서의 교류 주파수는 1 MHz와 1 Hz의 범위 내에서 5 mV의 진폭으로 진행하였다. 임피던스 실험으로부터 얻어진 Nyquist 곡선과 실수축 간 접점의 실수 값을 통하여 분리막의 저항 R 값을 측정하였으며, 측정된 R 값과 아래의 식을 통하여 분리막의 이온전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{\delta}{R \times A}$$

위의 식에서  $\sigma$ 는 분리막의 이온전도도(S/cm),  $\delta$ 는 분리막의 두께(cm), R은 impedance 실험을 통하여 얻은 저항(Ohm), 그리고 A는 분리막의 면적( $\text{cm}^2$ ) 각각 의미한다.

## 2.5. 양극의 제조

양극에서의 산소 환원 촉매로서는  $\text{MnO}_2$  (10  $\mu\text{m}$ , Aldrich)를 사용하였으며 촉매의 고정화를 위한 미세공극과 산소의 확산전달을 위한 미세유로를 제공하는 활성탄은 Darco G-60 (Aldrich)을 사용하였다. 전극의 전자전도를 위한 도전제로는 Super P black을 첨가하였고 PTFE 현탁액(60 wt% PTFE 30J-Dupont)을 바인더로 사용하였다. 양극의 제조는 우선 증류수에 PTFE 현탁

**Table 1.** Contents of Materials in Cathodes

Materials	catalyst	active carbon	conducting agent	binder
Weight ratio (wt%)	3	72	5	20

**Table 2.** Contents of Materials in Anodes

Materials	Zn Powder	gelling agent	KOH solution
Weight Ratio (wt%)	75	0.5	24.5

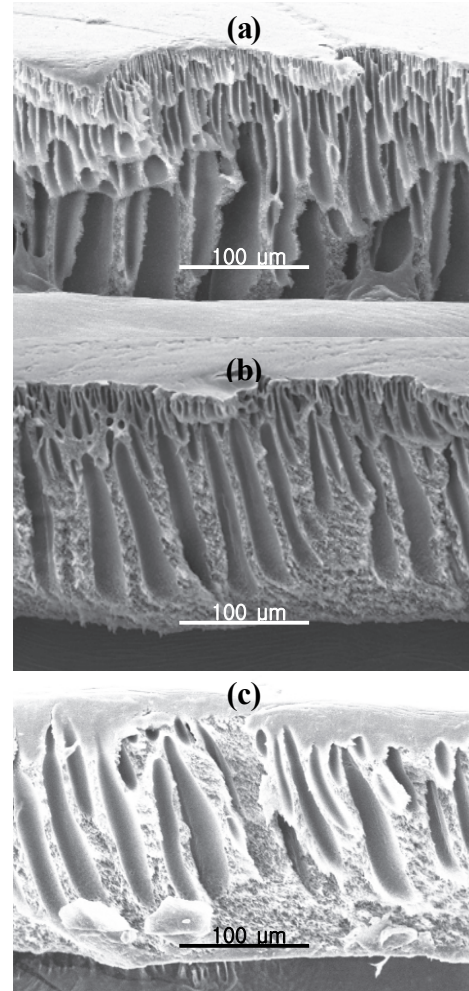
액과 활성탄 및 도전재를 첨가하여 3시간 고속 교반하고, 고속교반이 계속 이루어지는 상태에서 촉매인  $MnO_2$ 를 5시간 동안 다섯 번에 나누어 첨가한 후 추가로 24시간 동안 교반하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리는  $120^\circ C$ 의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 분쇄, 분말로 만들었다. 이 분말에 Iso-Propyl alcohol을 첨가하여 반죽을 만들고, 이형지 내에서 Roll-Press를 통하여 두께  $400 \mu m$  내외의 sheet로 만들었다. 만들어진 sheet는 집전체로서의 Ni mesh에 압착하여 양극을 만들었으며, 만들어진 양극은  $120^\circ C$ 의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 양극 내부에 잔류하는 Iso-propyl alcohol을 제거하였다. Table 1은 본 연구에서 제조한 양극의 원료와 그 함량을 보인다.

## 2.6. 음극의 제조

겔 상태의 음극은 전지의 전해질 용액으로 사용하는 8.5 M KOH 수용액 500 g에 친수성 고분자 물질인 Carbolpol을 10 g 첨가한 후 5시간 동안 고속으로 교반한 후 추가의 5시간 동안 계속 고속교반 하면서 아연분말(Aldrich)을 5번에 나누어 주입하여 zinc gel을 제조하였다. 제조한 Zinc gel은 추가로 24시간 동안 고속 교반하여 완성하였다. Zinc gel 제조과정 중 아연분말의 주입과 교반 과정에 유입된 기포를 제거하기 위하여  $30^\circ C$ , 300 mmHg의 진공오븐 내에서 20분 동안 진공처리하였다. Table 2는 음극의 제조에 사용한 재료와 그 조성비를 나타낸다.

## 2.7. 단위전지의 제조 및 측정

단위전지는  $3.5 \times 2.5 \times 0.5$  (cm)의 SS316 용기 안에 zinc gel을 담고 후 분리막, 양극을 차례로 올려놓은 후



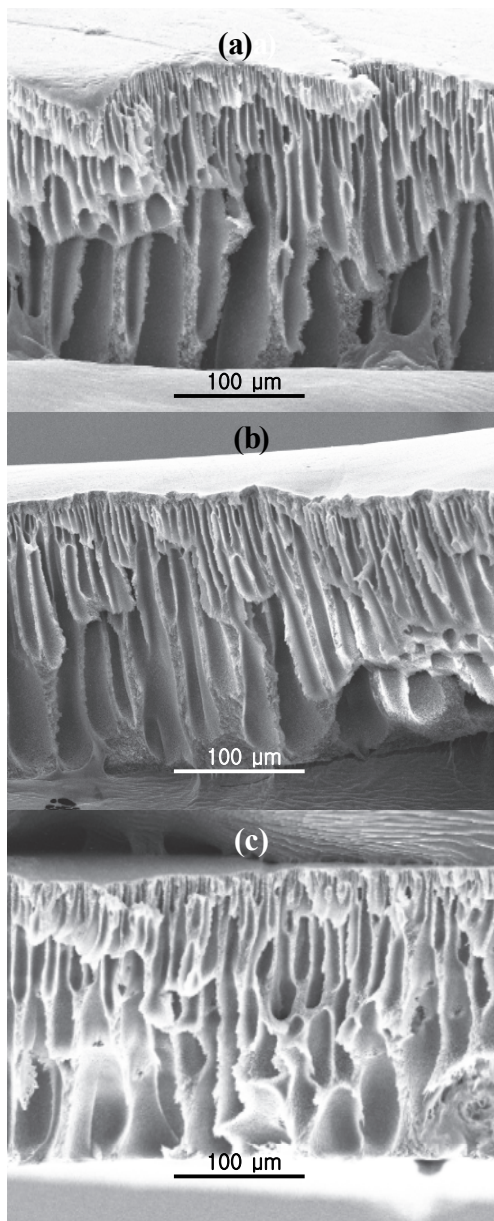
**Fig. 1.** SEM photographs of separators made from solutions containing (a) 20 wt% PEI, (b) 25 wt% PEI, (c) 30 wt% PEI, Top : air side, bottom : substrate side.

PTFE membrane 및 부직포로 덮었으며, 그 위에 SS304 mesh를 올린 채로 압착하여 제조하였다. 제조한 전지의 총괄저항과 방전용량을 평가하기 위하여 Current Interrupt Method (이하 CIM)실험과 정전류 방전실험을 수행하였다. CIM실험은  $3 \text{ mA/cm}^2$ 로 전류밀도를 유지하는 중 순간적으로 단락하여 전압 회복의 추세를 관찰하였으며, 방전속도는  $1/20 \text{ C}$ 를 표준으로 설정하였고, 사용한 분리막 별로 방전용량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 제막조건에 따른 모폴로지의 변화

Fig. 1은 캐스팅 용액에서의 PEI 농도별 분리막의 단



**Fig. 2.** SEM photographs of separators made from 20 wt% of PEI solutions containing (a) 0 wt% PVP, (b) 10 wt% PVP, (c) 15 wt% PVP, Top : air side, bottom : substrate side.

면 구조를 보인다. 그림을 통해서 PEI 농도가 증가하면서 막의 두께에 있어서 큰 변화는 없었다. 반면, 유리기판에 접촉했던 표면의 인근 부위에서 고밀도의 표면층이 형성되는 것을 볼 수 있다. 이는 높은 PEI 농도로 인해 전체적인 막의 밀도가 높아지기 때문인 것으로 보인다. Fig. 2는 20%의 PEI 함량에 PVP 첨가량을 각각 0, 10 및 15%로 조절한 캐스팅 용액으로 제조한 분리

**Table 3.** Mechanical Properties of Separators from PEI Solutions without PVP

PEI Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
20	7.92	8
25	16.41	12
30	20.78	14.5

막의 단면 구조를 보인다. 그림을 통하여 캐스팅 용액 내의 PVP 첨가량이 증가하면서 분리막 내부 공극의 크기가 약간은 커지는 경향을 볼 수 있다. 그러나 PVP의 첨가에 의하여 공극이 확장되는 정도가 일전의 PES재질로 연구한 결과에 비하여서는 매우 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이는 PES 용액과 PEI 용액의 점도차이에 기인하는 것으로 보인다. PES와 PEI를 동일한 농도로 NMP에 용해하여 용액을 만들었을 때에 그 캐스팅 시에 PES 용액에 비하여 PEI 용액이 비교적 높은 갖는 것이 관찰된 바 있다. 이러한 점도 높은 PEI 용액에 PVP를 첨가하는 경우, PVP의 친수성으로 인해 용매교환은 촉진되는 반면, PEI용액 자체의 높은 점도로 인해 PES를 사용했을 때와 같은 큰 공극의 형성은 억제되는 것으로 볼 수 있다.

### 3.2. 분리막의 기계적 특성

Table 3은 첨가제를 사용하지 않은 용액으로부터 얻은 분리막의 인장강도를 보여준다. 본 결과를 통하여 PEI재질의 분리막은 연구의 목적으로 기대했던 바와 같이 인장강도의 절대값에 있어서 PES재질의 분리막에서의 인장강도 값(5.29, 7.63, 10.76 MPa)에 비하여 월등히 높은 것을 볼 수 있다. Table 3을 통해 또한 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 인장강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 분리막의 두께가 200 μm의 캐스팅 두께에서 크게 변화하지 않은 상태에서 용액 내의 PEI 함량이 증가하는 경우 분리막에서도 PEI의 함량이 동일하게 증가하기 때문이다. 이로 인해 높은 농도의 용액으로부터는 높은 밀도의 분리막이 제조되며, 그 인장강도가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 높은 농도의 용액으로부터 높은 밀도의 구조를 보였던 SEM의 결과와 일치한다. Table 4는 PVP를 첨가한 용액으로부터 얻은 분리막의 인장강도를 보여준다. 이 경우에 있어서도 PEI 재질의 분리막이 PES 재질의 경우에 비해 크게



**Table 4.** Mechanical Properties of Separators from PEI Solutions with PVP

PVP Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
0	7.92	8
5	7.62	15
10	7.83	13
15	7.75	10

**Table 5.** Ionic Conductivities of Separators from PEI Solutions without PVP

PEI Content (wt%)	Ionic Conductivity (S/cm)
20	0.062
25	0.041
30	0.022

**Table 6.** Ionic Conductivities of Separators from PEI solutions with PVP

PVP Content (wt%)	Ionic Conductivity (S/cm)
0	0.062
5	0.092
10	0.101
15	0.084

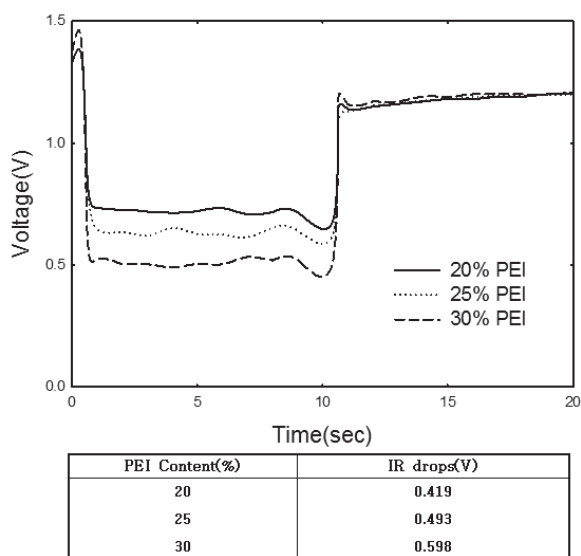
높은 인장강도를 보였다. Table 4에서는 또한 용액에 PVP를 첨가하고 그 첨가량이 증가함에 따라 분리막의 인장강도가 크게 변화하지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 PVP의 첨가에 따라 인장강도가 확연히 감소하였던 PES 분리막의 경우와는 매우 다른 결과이다. 이 결과는 PES 첨가량의 증가에 따라서 분리막의 모폴로지가 크게 변화하지 않았던 SEM의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 이러한 결과는 또한 일전의 연구에서의 PES 재질 분리막의 결과[7] 그리고 PAA/PVA 겔 고분자 전해질 [3,4]에 비해 월등히 높은 값을 보였으며, PE 및 PP 재질 분리막의 설폰화를 통하여 친수 처리된 분리막의 최적 인장강도값, 4.29 MPa[6] 보다도 높은 값을 보였다.

### 3.3. 이온전도도

Table 5는 캐스팅용액 내의 PEI 함량별 분리막의 이온전도도를 나타낸다. 용액 내의 PEI 함량이 증가함에

따라 분리막의 이온전도도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 용액 내의 고분자 함량 대비 분리막의 이온전도도 연구의 결과는 PES 재질로 수행하였던 일전의 결과[7]와 매우 유사한 경향 및 수치를 보였다. 이는 캐스팅 용액 내의 PEI 함량의 증가에 따라 그 밀도가 증가하는 결과를 보였던 SEM 실험 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있다. 이에 따라 분리막에 형성되는 고밀도의 표면층으로 인해 이온의 이동이 차폐되고 결과적으로 이온전도가 감소하는 것이라 보여진다. PEI 함량이 20%, 25% 및 30%인 용액으로 제조한 분리막의 경우 각각 0.062, 0.041 S/cm 및 0.022 S/cm의 값을 보였으며 이는 전지에서 전해질 및 분리막으로의 사용이 가능한 최저치(0.01 S/cm) 이상의 수치를 보였다.

Table 6은 20% 함량의 PEI 용액에 주입되는 PVP의 첨가량별 분리막의 이온전도도를 나타낸다. 용액 내의 PVP 첨가량이 0%에서 5%를 지나 10%까지 증가함에 따라 분리막의 이온전도도가 증가하여 최대값인 0.1 S/cm의 값을 보인 후 그 첨가량이 15%로 증가하면서 반대로 이온전도도 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 일전에 PES 재질로 수행하였던 결과[7]와 상이한 결과이다. PES 재질의 실험결과에서는 PVP의 첨가량이 15%에 이르기까지 이온전도가 더 큰 폭으로 그리고 일방적으로 증가만 하였으며, PVP 첨가량이 15%일 때에 이온전도 값이 최대 0.24 S/cm까지 증가하였다. 이러한 차이점은 그 원인을 PES용액과 PEI용액의 점성차에 둘 수 있다. PEI는 각각 그 용액을 제조하고, 그 용액을 캐스팅 하는 단계에서 PES에 비해 상당히 높은 점성이 관찰되었다. 캐스팅 용액 내에서의 친수성 고분자인 PVP 첨가의 효과는 thermodynamic 효과와 kinetic 효과로 설명할 수 있다[11,12]. 캐스팅 용액 내에 수용성, 친수성 고분자인 PVP를 첨가할 경우 용매교환 시 캐스팅 용액 내로 비용매인 물의 유입을 증가시키며, 결과적으로 공극의 형성을 촉진하는 이른바 ‘thermodynamic 효과’가 작용한다. 이와는 상반되게 캐스팅 용액에 PVP의 첨가에 따라 용액 내의 전체 고분자 농도가 증가하므로 용액의 점성이 증가하고, 증가하는 점성은 비용매의 진입을 방해하여 결과적으로 공극의 형성을 저하시키는 이른바 ‘kinetic 효과’가 동시에 작용한다. 이와 같이 공극형성에 있어서 서로 상반되는 결과를 야기하는 두 가지 요인이 동시에 작용할 때에 점성이 낮은 용액에서는 공극의 형성을 촉진하는 ‘thermodynamic 효과’가 주로 작용하는 반면, 용액의 점성이 높은 경우

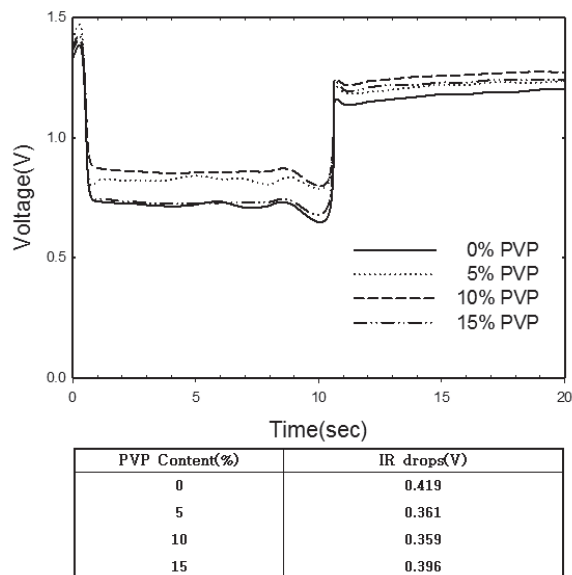


**Fig. 3.** Result of current interrupt experiments of Zn air batteries with separators from PEI solutions without PVP addition.

에는 공극의 형성을 억제하는 ‘kinetic 효과’가 결정적으로 작용하는 것으로 알려져 있다[12]. 본 연구의 결과에 있어서 PVP의 첨가에 따라 이온전도도가 큰 폭으로 지속적으로 증가하였던 PES 재질 분리막의 결과와 비교하면 PEI 용액은 그 점성이 PES 용액에 비해 높으므로 ‘thermodynamic 효과’에 비해 ‘kinetic 효과’가 상대적으로 더 크게 작용한 것으로 볼 수 있다. 이로 인하여 첨가량 10%까지는 이온전도도 값이 작은 폭으로 증가하였으며, 농도가 15%로 증가할 때에는 더욱 높아진 점성으로 인하여 ‘kinetic 효과’가 더 크게 나타난 것으로 결론지을 수 있다. 이상의 결과로 볼 때에 본 연구에서 제조한 분리막은 일전에 수행하였던 PES의 연구 결과에 비해 다소 낮은 이온전도도를 보였음에도 PES 분리막에 비하여 그 기계적 강도가 월등히 개선되었다는 점으로 의미를 둘 수 있을 것이다.

#### 3.4. 아연공기전지의 전기화학적 특성

CIM (Current Interrupt Method)를 통하여 아연공기전지 내에서의 분리막이 발휘하는 전기화학적 특성을 측정, 평가하였다. Figs. 3, 4는 본 연구에서 제조한 분리막으로 제조한 아연공기전지의 CIM실험 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 캐스팅 용액 내에서의 PEI 함량이 증가함과 함께 IR drop이 증가하는 것을 볼 수 있

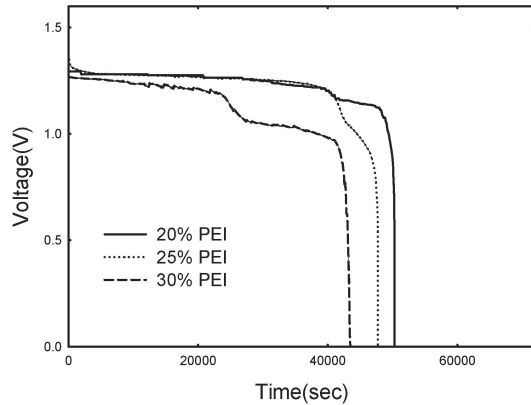


**Fig. 4.** Result of current interrupt experiments of Zn air batteries with separators from PEI solution with PVP addition.

다. Fig. 4에서는 20% PEI 용액에 PVP를 첨가할 경우, 첨가량이 10%가 될 때까지는 첨가량 증가에 따라 IR drop이 감소하는 것을 볼 수 있으며, PVP의 첨가량이 15%까지 증가하면서 IR drop이 다시금 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 IR drop의 증감 추세는 전지 총괄저항의 경향으로 볼 수 있으며, 전지 간의 총괄저항 차이는 분리막 간의 저항 차이에 의한 것으로 볼 수 있다. 이를 이온전도도의 경향과 연관 지을 때에 분리막의 이온전도도가 증가하면서 전지의 총괄저항은 감소하고, 이온전도도가 감소함에 따라 총괄저항이 증가하는 결과를 도출할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 분리막의 이온전도도는 아연공기전지의 총괄저항을 결정짓는 중요한 요소로 작용한다는 결론을 지을 수 있다.

#### 3.5. 아연공기전지의 방전용량

Fig. 5는 캐스팅 용액 내의 PEI 함량을 변화시켜 가면서 제조한 분리막을 이용하여 제작한 아연공기전지의 방전실험 결과를 나타낸다. Fig. 6은 PEI 함량을 20 wt%로 일정하게 유지하고 PVP의 첨가량을 변화시켜 가면서 제조한 분리막을 사용한 전지의 방전실험 결과를 나타낸다. 방전실험 동안 전류는 1/20 C로 유지하였다. 그림에서 보듯이 본 연구에서 제작한 모든 아연공기전지의 방전곡선은 일전의 PES 분리막을 통한 실험

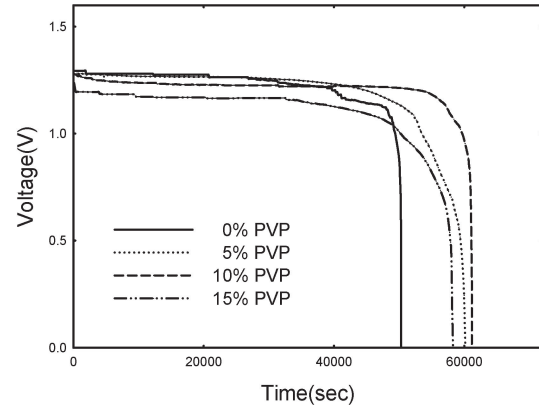


**Fig. 5.** Discharge curves of Zn air batteries with separators from PEI solutions without PVP.

결과와 동일하게 매우 평탄한 방전곡선을 보였다. 이는 리튬이온전지와 같은 여타의 전지와 비교되는 확연한 차이점이고, 안정적인 전압을 유지한다는 점으로 아연 공기전지의 큰 장점이기도 하다. Fig. 5를 통하여 캐스팅 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 아연공기전지의 용량은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 이온전도도 실험과 CIM 실험의 결과와 연관 지어 설명할 수 있다. 용액 내의 PEI 함량의 증가에 따라 이온전도도가 저하되고, 전지의 총괄저항이 증가하는 것이 이미 확인되었으며 PEI 함량이 증가하면서 감소하는 이온전도도로 인하여 분리막이 전지 내에서 작용하는 저항이 증가하고, 이에 따라 총괄저항도 함께 증가하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 6을 통하여서는 10 wt%까지는 PVP 첨가량이 증가할 때까지는 전지의 용량이 증가하였으나, PVP 함량이 15 wt%로 증가하면서 전지의 용량은 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 점도 역시 앞서의 이온전도도 측정 및 CIM실험의 결과와 연관 지을 수 있다. 용액 내에서 PVP의 함량이 10 wt%였을 때에 분리막의 이온전도도가 최고치를 보이며, 이로 인해 분리막이 전지 내에서 최소의 저항으로 작용하며, 그 결과 전지는 최소의 총괄저항을 갖게 되고, 결과적으로 전지는 최대의 용량을 갖게 된 것으로 보인다. 이러한 결과를 통해 분리막의 이온전도도는 아연공기의 총괄저항은 물론 전지의 용량에 있어서도 결정적인 영향을 끼치는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 고분자, 용매 및 첨가제가 각각 PEI,



**Fig. 6.** Discharge curves of Zn air batteries with separators from 20% PEI solutions with PVP addition.

NMP 및 PVP인 용액의 상전이법을 통하여 다공성 분리막을 제조하였다. 또한 분리막을 이용하여 아연공기 전지를 제작하였으며, 분리막 및 전지의 특성을 평가하였다. 이로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 캐스팅 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 분리막의 외관상 공극률은 감소하였으며, 용액 내에 PVP를 첨가하고 그 첨가량이 증가함에 따른 분리막의 morphology 변화는 크지 않았다.

2) 캐스팅 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 분리막의 인장 강도는 증가하였으며, 용액 내에 PVP를 첨가하고 그 첨가량이 증가함에 따른 분리막의 인장강도는 큰 변화 없이 비교적 일정하게 유지되었다.

3) 용액 내의 PEI 함량이 증가하면서 이온전도도는 감소하였고, PVP 첨가량이 10 wt%까지 증가하면서 이온전도도는 증가하였으며 그 첨가량이 15 wt%까지 증가하는 구간에서는 역으로 이온전도도가 감소하였다.

4) 분리막의 방전용량은 용액 내의 PEI 함량의 증가에 따라 감소하였고, PVP 첨가량이 10 wt%까지는 그 첨가량 증가에 따라 증가하였으며, 15 wt%까지 증가하는 구간에서 감소하였다. 이를 통해 전지의 방전용량은 분리막의 이온전도도와 서로 밀접한 연관성을 보이며, 전지 내의 분리막의 이온전도도는 전지의 성능을 결정짓는 중요한 요소가 된다는 결론을 얻었다.

#### 감 사

이 논문은 2012 학년도 하반기 한국술교육대학교 연구연간제 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.



## Reference

1. J. H. Kim, S. W. Eom, S. I. Moon, M. S. Yun, and J. Y. Kim, "Effect of the conducting agent on characteristics of cathode for Zn/air batteries", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **5**, 74 (2002).
2. J. H. Kim, S. W. Eom, S. I. Moon, M. S. Yun, and J. Y. Kim, "Development of zinc air battery for cellular phone", *J. Kor. Inst. Electr. Electronic. Mat. Eng.*, **17**, 936 (2004).
3. G. M. Wu, S. J. Lin, and C. C. Yang, "Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes". *J. Membr. Sci.*, **275**, 127 (2006).
4. C. Kim and J. K. Koo, "Preparation of gel polymer electrolyte membranes of polyvinyl alcohol and poly(acrylic acid) for Zn air batteries", *Membrane Journal*, **22**, 208 (2012).
5. G. M. Wu, S. J. Lin, and C. C. Yang, "Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation", *J. Membr. Sci.*, **275**, 120 (2006).
6. G. M. Wu, S. J. Lin, J. H. You, and C. C. Yang, "Study of high anionic conducting sulfonated microporous membranes for zinc-air electrochemical cells", *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 798 (2009).
7. Y. S. Cho and J.-K. Koo, "Preparation of porous separators for Zn air batteries through phase inversions of polyethersulfone-PVP solutions", *Membrane Journal*, **24**, 10 (2014).
8. M. J. Kim, S. D. Lee, and K. H. Youm, "Effect of inorganic salt additives on formation of phase-inversion polyethersulfone ultrafiltration membrane", *Membrane Journal*, **12**, 75 (2002).
9. N. Kim, "Preparation and characterization of PSF membranes by phosphoric acid and 2-butoxyethanol", *Membrane Journal*, **22**, 178 (2012).
10. D. J. Kim, H. Y. Hwang, H. J. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of polysulfone substrate for reinforced composite membrane fuel cell membrane", *Membrane Journal*, **19**, 63 (2009).
11. M. J. Han and S-T. Nam, "Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane", *J. Membr. Sci.*, **202**, 55 (2002).
12. B. Jung, J. K. Yoon, B. Kim, and H-W. Rhee, "Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes", *J. Membr. Sci.*, **243**, 45 (2004).
13. R. M. Boom, I. M. Wienk, T. van den Boomgaard, and C. A. Smolders, "Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive", *J. Membr. Sci.*, **73**, 277 (1992).
14. I. Cabasso, E. Klein, and J. K. Smith, "Polysulfone hollow-fibers. I. spinning and properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976).
15. C. M. Tam, M. Dal-Cin, and M. D. Guiver, "Polysulfone membranes. IV. performance evaluation of radel A/PVP membranes", *J. Membr. Sci.*, **78**, 123 (1993).
16. H-T. Yeo, S-T. Lee, and M-J. Han, "Role of a Polymer additive in casting solution in preparation of phase Inversion polysulfone membranes", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **33**, 180 (2000).