

수용성 전해질을 이용한 이산화망간 2차 전지에 대한 고찰

박석준 · 신희성 · 김영철 · 오창섭[†]

한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램

(2016년 9월 19일 접수, 2016년 11월 7일 수정, 2016년 11월 9일 채택)

Survey on rechargeable battery of MnO₂-Zn using aqueous solution

S.J.Park, H.S.Shin, Y.C.Kim, C.S.Oh^{*†}

Korea Institute of Science and Technology Information, ReSEAT Program

(Received 19 September 2016, Revised 7 November 2016, Accepted 9 November 2016)

요약

이산화망간은 전지의 활성물질로서 우수한 특성을 가지고 있고 가격도 저렴한 재료로서 각종 1차전지에 사용되어왔다. 그러나 이산화망간을 이용한 2차 전지에 대한 연구는 그렇게 많지 않다. 최근 이산화망간의 충전가역성에 관하여 황산아연을 전해질로 하는 이산화망간 아연전지가 재충전이 가능하다는 보고가 있다. 여기서는 이산화망간이 황산아연수용액 중에서 가역적으로 충전방전이 가능한 것을 토대로 2차전지로서의 가능성에 대해 서술한다.

주요어 : 이산화망간, 2차 전지, 황산아연수용액, 충전방전, 알칼리망간 전지

Abstract - Manganese dioxide is the material which has a good characteristic property for a secondary cell. We have surveyed on rechargeable battery of zinc-manganese dioxide using aqueous solution and we also surveyed on redox reversibility of zinc-manganese dioxide for checking up possibility for a secondary cell. We have found out to be active for charging and discharging of those.

Key words : manganese dioxide, secondary cell, sulfuric acid-zinc aqueous solution, charge-discharge, alkaline manganese cell

1. 서론

최근 각종 전기기기나 전자기기의 급속한 발달과 보급에 따라서 비상전원으로서 산업용 2차 전지 또는 개인용이나 포터블용으로 이용되는 민생용 2차전지의 수요가 급증하고 있다. 이 때문에 경제성이 우수하고 고성능의 신형 2차전지에 대한 기대가 특히 높아지고 있다. 이산화망간은 전지의 활성물질로서 우수한 특성을 가지고 있고 또 가격도 저렴한 재료로 지금까지 각종 1차전지에 사용되어왔다. 그러나 이산화망간을 이용한 2차 전지, 특히 이산화망간아연 2차전지에 대한 연구는 그렇게 많지 않다. 일반적으로 양극 활성물질

로서 이산화망간, 음극 활성물질로서 아연을 이용하는 전지는 1차전지로서 알려졌고 염화아연을 주 전해질로 하는 망간 건전지와 수산화칼륨을 주 전해질로 하는 알칼리망간전지가 있다. 이들의 방전반응에 대한 많은 연구가 보고되고 있고 이산화망간은 양자-전자 기구에 의해 방전된다고 생각된다. 염화아연을 주 전해질로 하는 망간건전지의 방전생성물은 MnOOH, ZnMn₂O₄ 및 염기성 염화아연(ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂)인 것이 정설이지만 충전반응 및 2차전지로서의 연구는 많지 않다. 또 수산화칼륨을 주 전해질로 하는 알칼리망간 전지는 Ni-Cd 2차 전지나 Ag-Zn 2차전지 등의 알칼리2차 전지와 유사성으로부터 2차전지화가 시도되고 있지만 알칼리성 전해액 중에는 한번 크게 방전되면 2산화망간은 충전해도 원래의 산화상태로 복구되지 않는 것이 보고되고 있다. 최근 이산화망간의 충전가역성에

[†]To whom corresponding should be addressed.

TEL : 04 2-869-0767 Email : chs_poh@reseat.re.kr

관하여 황산아연을 전해질로 하는 이산화망간 아연전지가 재충전이 가능하다고 보고되고 있다. 그러나 이 전지 계에 대한 보고는 극히 적고 불명확한 점도 적지 않다. 약산성의 황산아연수용액을 전해액으로 하는 2산화 망간아연전지에서 이산화망간의 충전방전 반응에 대하여 다시 연구한 결과 이산화망간이 황산아연수용액 중에서 가역적으로 충전방전이 가능한 것이 밝혀져 본 전지계의 2차전지로서의 가능성을 확인하였다.

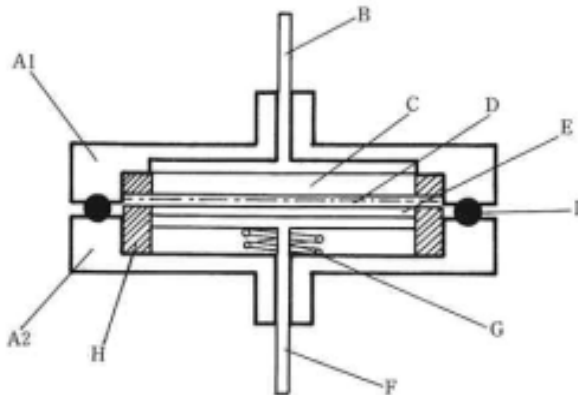
2. 실험

시료전지

시료작성에 사용한 시료전지는 [Fig. 1]과 같다. 정극은 1.0g의 전해이산화망간(EMD)과 0.1g의 카본블랙을 혼합하여 40mm직경의 금형을 이용하여 150kg/cm²로 가압 성형한 것을 사용하였다. 음극에는 99.9%의 아연판(40mm직경)을 사용하였고 전해액은 황산아연수용액(2M)을 사용하였다. 분리기(separator)에는 전해액유지체를 겸하여 유리섬유여과지와 니트로셀룰로스(nitrocellulose) · 세포막(membrane) 필터(45mm 직경)를 겹쳐서 사용하였다.

전해액 및 반응생성물의 분석

시료전지를 50mA의 전류로 일정시간 방전하고 각 방전량마다의 시료로 하였다. 또 시료전지를 50mA의 일정전류로 마지막 전압 0.3V까지 방전한 후 곧 바로



[Fig.1] Construction of laboratory cell.

A1,A2: teflon case, B: collector(Pt), C: cathode mixture, D: separator, E: zinc plate F: collector(SUS), G: spring, H: teflon spacer and I: O-ring

10mA의 일정전류로서 소정전기량을 충전하여 각 충전양마다의 시료로 하였다. 정극 전해액에 대한 분석 절차는 각 방전·충전상태의 시료전지는 곧 바로 해체하여 양극합제부분을 끌어내어 100ml의 증류수 중에서 잘 교반세정한 후 여과하여 실온건조 후 양극합제시료를 얻는다. 이 여과액은 분리기와 아연부분을 세정 여과할 때의 여과액과 합쳐서 250ml로 조제하여 전해액시료로 하고 이들 시료에 대하여 각각 X선회절과 ICP 발광분석을 수행하였다. 또 양극합제부의 일부에 대하여 0.03N의 황산 200ml로 교반 세정하여 여과하고 실온에서 건조하여 양극합제(composite)시료로 하고 그것에 대하여도 X선회절과 ICP 발광분석을 수행하였다.

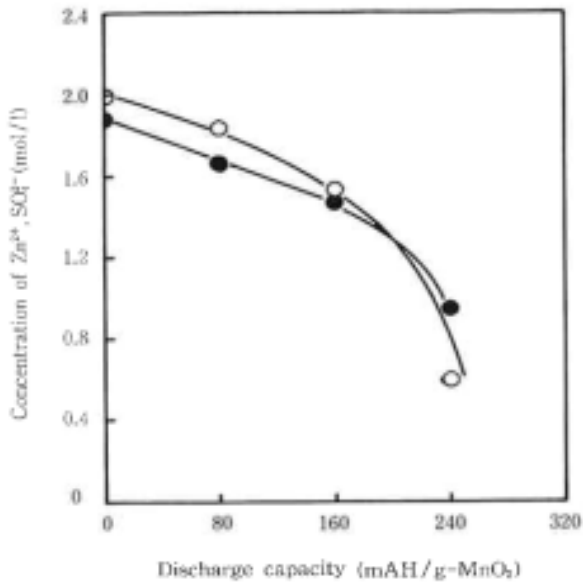
방전 후 시료전지의 보존시험

일정전류(50mA)로 최종전압(final discharge voltage) 0.3V까지 방전한 시료전지를 즉시 해체하여 건조방지를 위해 양극합제를 유리용기에 넣어 뚜껑을 닫는다. 이것을 실온 및 70℃의 온도에서 보존한 후에 끌어내어 합제를 200ml의 증류수 중에서 잘 교반하여 세정한 후 여과하고 실온건조 후 X선회절과 ICP 발광분석을 하여 반응생성물의 동일여부를 시험하였다.

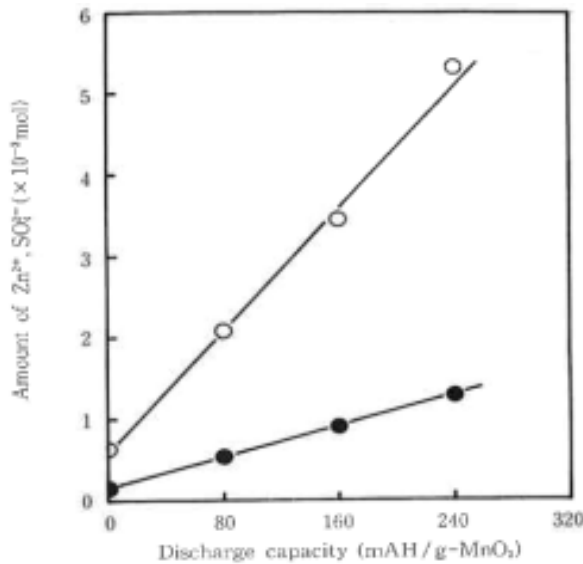
3. 결과 및 고찰

방전에 따른 전해질의 물질수지와 생성물

방전에 따른 전해질의 물질수지를 조사하기 위해 전해액의 농도변화 및 양극합제 중에 포함된 아연이온과 황산이온을 ICP 발광분석에 의해 정량 분석한 결과는 각각 [Fig. 2], [Fig. 3] 과 같다. [Fig. 2]와 같이 전해액농도는 방전전기량의 증가에 따라서 일정한 기울기로 저하하여 방전마지막 부분(160mAh/g-MnO₂)에서는 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편 양극합제 중에 포함된 아연이온과 황산이온은 [Fig. 3]과 같이 방전전기량에 비례하여 증가하고 있다. 이 아연이온과 황산이온의 몰 비는 방전 전기량에 상관없이 일정치(4 : 1)를 갖는다. 이상의 결과로부터 방전반응의 진행에 따라서 아연화합물이 정량적으로 양극에서 석출되는 것으로 생각된다. 아연화합물의 동일여부를 확인하기 위해 방전 후의 양극합제의 분말 X선 회절을 수행하였다. 획득한 분말 X선 회절패턴은 [Fig. 4]와 같다. 모든 회절선이 황산아연수용액에 알칼리를 떨어뜨려서 생성하는 염기성황산아연(ZnSO₄ · 3Zn(OH)₂



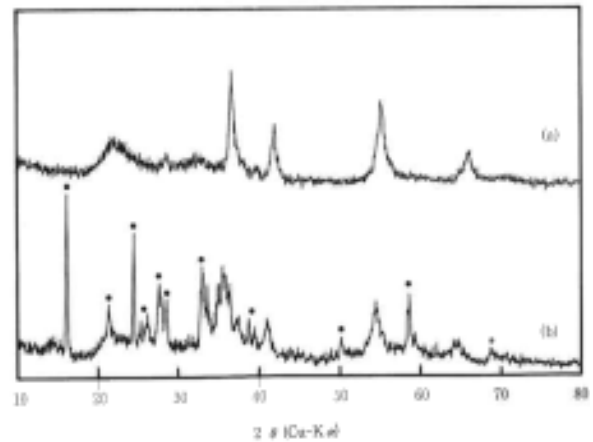
[Fig. 2] Concentration of Zn²⁺ and SO₄²⁻ ion in the electrolyte of the laboratory cell during 50mA continuous discharge. ○: Zn²⁺ ●: SO₄²⁻



[Fig. 3] Amount of Zn²⁺ and SO₄²⁻ in the cathode mixture of the laboratory cell during 50mA continuous discharge. ○: Zn²⁺ ●: SO₄²⁻

·5H₂O)과 잘 일치한다. 또 이 염기성 황산아연의 아연이온과 황산이온의 조성비가 상기 화학분석결과와 일치하기 때문에 방전에 의해 양극에 생성하는 아연 화합물은 염기성황산아연이다.

염기성황산아연은 황산아연수용액에 알칼리를 떨어

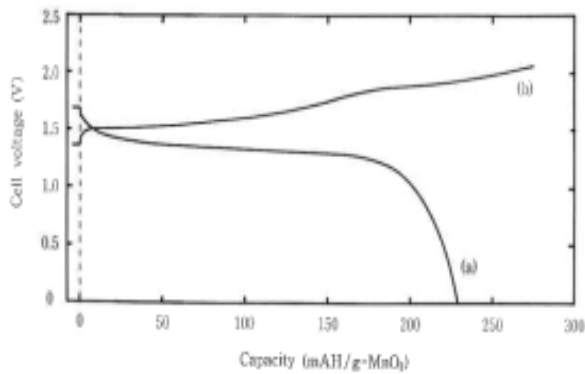


[Fig. 4] X-ray diffraction patterns of the cathode mixture in the laboratory cell (a): before discharge, and (b): after 240mAh/g discharge. XRD samples were rinsed with distilled water. ●: ZnSO₄·3Zn(OH)₂·5H₂O

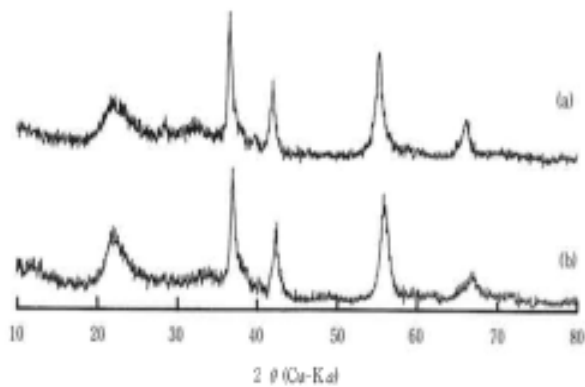
트려서 아연이온의 가수분해반응에 의한 pH 완충작용 (pH=6 부근)을 보이면서 침전하여 얻어진다. 또 묽은 산을 떨어뜨려서 pH=4~5 정도로 하면 용이하게 용해한다. 이와 같이 황산아연수용액의 중화적정특성과 충전방전에 따른 전지 중의 전해액의 pH 변화가 잘 대응하고 있어서 전해액의 산 염기반응에 의해 염기성황산아연이 생성되는 것으로 생각된다. 이상과 같이 이산화망간의 방전반응이 양자-전자기구에 의해 진행하고 전해액중의 H⁺가 소비된 결과 전해액의 pH는 방전과 함께 상승하고 음극에서 용해한 Zn²⁺이 염기성황산아연으로서 양극에 석출한다고 생각된다. 방전 초기에는 전해액농도의 감소가 방전 양에 대하여 직선적으로 감소하고, H⁺의 소비량과 염기성황산아연의 생성량의 관계는 거의 정량적으로 진행한다고 생각되지만 방전마지막에는 전해액 중의 황산아연농도가 1.2M을 밑돌면 전해액의 pH 완충작용이 저하하고 방전과 함께 pH 변화가 급격해지기 때문에 더 많은 염기성황산아연이 석출하고 전해액 중의 황산아연의 농도도 급격히 저하하는 것으로 생각된다.

충전방전에 따른 이산화망간의 변화

[Fig. 5]는 이 전지의 양호한 충전방전특성을 보여준다. 방전곡선은 망간건전지와 유사한 방전특성을 가진다. 0V 까지 방전을 하여도 전지의 재충전은 가능하다. 또 충전 시는 1.9~2.0V에 달할 때까지 완만한 구배를 나타내면서 상승하고 가스발생도 1.9V를 초과할



[Fig. 5] Charge-discharge curve of Zn/ ZnSO₄(2M)/ MnO₂(1.0g) laboratory cell. (a): during 50mA continuous discharge and (b): during 10 mA charging after discharged.



[Fig. 6] X-ray diffraction patterns of (a): EMD and (b): cathode mixture in the laboratory cell after 86th charge. XRD samples were rinsed with distilled water.

때까지는 특별한 것이 관찰되지 않기 때문에 이산화망간의 충전이 양호함을 알 수 있었다. 실제로 이계통의 전지에서 이산화망간의 방전생성물 및 충전방전에 따른 변화를 조사하기 위해 방전과정과 충전과정의 양극합체의 분말X선 회절을 수행하였다. 측정시료는 양극합체 중에 생성하는 염기성황산아연을 제거하기 위해 0.03N 황산에서 세정, 수세, 실온 건조하였다. 이와 같이 처리하여 망간산화물의 분말 X선 회절패턴에는 변화가 없는 것을 미리 확인하였다. 모든 회절패턴이 전해이산화망간과 거의 같고 방전이 진행함에 따라 회절X선의 저각으로 이동하고 충전에 의한 회절선이 원래 위치로 돌아오는 변화만 관측되었다. 또한 기존의 건전지의 방전생성물로서 보고된 Mn₂O₃, Mn₃O₄, 헤테롤라이트(heterolite, ZnMn₂O₄) 등의 망간산화물에 귀속되는 회절 선은 관찰되지 않고 그 생성물은 확

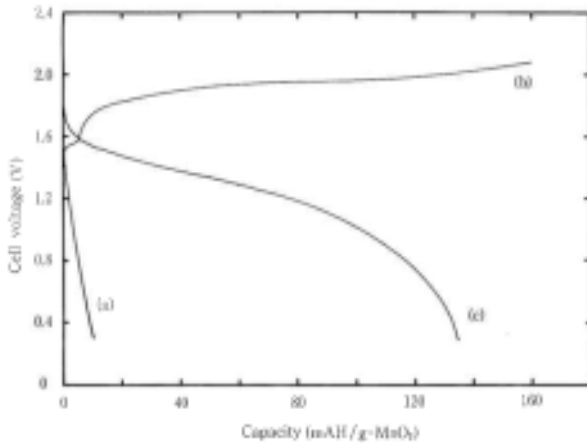
인되지 않았다. 이산화망간의 회절선 이동은 결정격자의 팽창수축에 대응하는 것으로 생각되고 충전방전에 의해 가역적으로 H⁺가 들어가고 나오는 것으로 생각된다. 충전방전의 반복에 의한 정극의 변화를 조사하기 위해 86회 충전 후 전지에 대하여 동일하게 측정하여 [Fig. 6]과 같이 이산화망간의 회절패턴에는 변화가 없는 것을 확인하였다. 이상의 결과로부터 이산화망간의 방전생성물을 명확하게 아는 것은 어렵지만 건전지의 방전생성물로서 기존에 보고된 Mn₂O₃, Mn₃O₄, 헤테롤라이트 등은 생성되지 않는 것으로 생각된다. 또 화학분석결과로부터 이산화망간의 산화도(Mn_x의 X 값)는 방전 시에 1.6정도까지 저하하고 충전 시에는 1.9정도까지 돌아와 회절패턴의 변화에도 잘 대응하고 있기 때문에 이산화망간은 황산아연수용액 중에서 그 골격구조를 유지하면서 가역적으로 충전방전이 가능한 것으로 생각된다.

헤테롤라이트의 생성반응

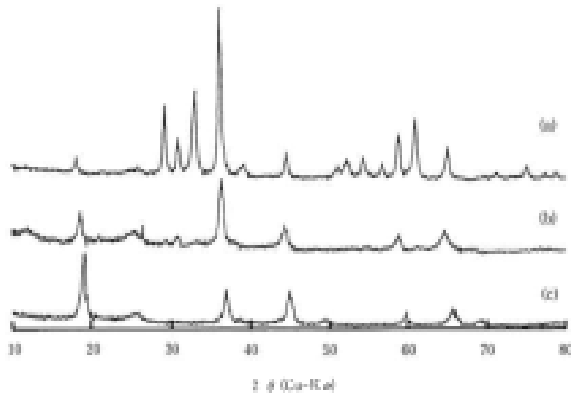
황산아연수용액 중에서 이산화망간의 방전변화는 분말X선회절로는 결정격자의 팽창만이 관찰되고 헤테롤라이트 등의 망간산화물의 생성은 확인되지 않았다. 한편 황산아연수용액 중에서는 이산화망간의 방전생성물로서 헤테롤라이트가 보고되고 있고 그 생성반응에 대해서는 방전반응(전기화학적 반응)에 의해 직접 생성된다는 설과 방전후의 화학반응(비전기화학적반응)에 의해 생성된다는 두 가지 설이 있다. 따라서 황산아연수용액 중에서의 방전반응 후의 화학반응에 대하여 검토하기 위해 방전 후의 양극합체에 대하여 여러 조건에서 보존시험을 수행하였다. 실온에서 보존한 시료는 거의 변화가 보이지 않지만 70℃에서 보존한 시료에는 염기성황산아연의 회절선강도가 감소하고 변화한 헤테롤라이트의 회절선이 관찰되었다. 이것은 가열에 의해 화학반응의 속도가 촉진되었기 때문이라고 생각된다. 이것은 헤테롤라이트의 생성이 방전반응에 의한 것이 아니고 후속하는 화학반응에 의해 나타나는 것이다.

헤테롤라이트의 충전방전거동

황산아연수용액 중에서 이산화망간은 가역적으로 충전방전이 가능하다. 그러나 방전생성물은 화학반응에 의해 헤테롤라이트까지 변화가능성이 있고 헤테롤라이트의 전기화학적 거동에 대한 보고가 거의 없기 때문에 헤테롤라이트의 충전활성과 그 충전변화에 대



[Fig. 7] Charge-discharge curve of Zn/ZnSO₄(2M)/ZnMn₂O₄(1.0g) laboratory cell: (a)during 50mA discharge before charging, (b)during 10mA charge, (c)during 50mA discharge after charging. XRD samples were rinsed distilled water.



[Fig. 8] X-ray diffraction patterns of (a) ZnMn₂O₄, (b) after charged ZnMn₂O₄ in ZnSO₄ solution and (c) spinel-related manganese dioxide. acid treated ZnMn₂O₄(0.5N H₂SO₄)

하여도 검토한다. 헤테롤라이트 1.0g을 양극 활성물질로 이용하여 전술한 시료전지와 같은 전지를 작성하고 황산아연용액 중의 헤테롤라이트의 충전방전실험을 수행하였다. 헤테롤라이트의 충전방전곡선은 [Fig. 7]과 같다. 이 전지는 작성 후 바로 방전(50mA 일전전류방전)하는 것은 불가능하다. 이것은 헤테롤라이트를 구성하는 망간의 산화상태가 3가로 방전능력이 부족하기 때문이라고 생각된다. 다음에 이 전지를 10mA의 일정전류로서 160mAh 충전하고, 다시 50mA의 일정전류방전을 하면 약 140mAh의 방전이 가능하였다. 이것은 헤테롤라이트가 전기화학적으로 산화(충전)가 가능하고 충전에 의해 헤테롤라이트 중의 망간의

산화상태가 3가로부터 4가로 산화되는 것을 나타낸다. 분말 X선 회절에 의해 헤테롤라이트의 충전생성물을 확인하였다. 이 충전 후의 정극활성물질의 X선 회절패턴은 [Fig. 8]과 같다. 충전에서 얻은 이 물질은 헤테롤라이트를 강산과 반응시켰을 때 얻어진 스피넬그룹(spinel group) 이산화망간과 X선 회절패턴이 서로 잘 일치하였다. 스피넬그룹 이산화망간은 헤테롤라이트의 구조를 유지한 채로 산과의 반응에 의해 아연이온이 빠져나오고, 전하보상 때문에 3가의 망간이 4가의 망간으로 변하는 것으로 생각된다. 또 화학분석 결과에 있어서도 충전 전후에는 헤테롤라이트 중의 아연양이 1/50 이하로 감소하는 것을 확인하였다. 이상에서 헤테롤라이트는 황산아연수용액 중에서 충전 가능하고 충전에 의해 구조 중의 아연이온이 빠져나오고 방전이 가능한 스피넬그룹 이산화망간이 되는 것이 밝혀졌다.

4. 결론

황산아연을 전해질로 하는 이산화망간아연전지에서 이산화망간의 충전방전거동에 대하여 조사하였다. 그 결과 이산화망간은 황산아연수용액 중에서 골격구조를 유지한 상태로 충전과 방전을 반복할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 또 염화아연계통 전지에서 보고된 헤테롤라이트의 생성에 대해서는 방전반응에 의해 직접 생성되는 것이 아니고 방전후의 화학반응에 의한 것으로 밝혀졌다. 황산아연계통 전지에서 헤테롤라이트의 생성반응속도는 대단히 빠르고 또 일단 헤테롤라이트가 생성하여도 황산아연전해액 중에서 충전하여 방전이 가능한 스피넬그룹 이산화망간으로 변하는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 모두 황산아연을 전해질로 하는 이산화망간 아연계전지는 충전 가능한 이차전지인 것을 알 수 있다.

사 사

본 자료는 과학기술진흥기금 및 복권기금에 의해 지원된 KISTI ReSE AT 프로그램으로 수행되었습니다.

References

- 1) A. Kozawa and R. A. Powers : J. Electrochem. Soc. 113, 870 (1966)

- 2) J. Watanabe and A. Nakashima : National Technical Report, 13, 139 (1987)
- 3) T. Yamamoto, T. Shoji : Inorg. Chim. Acta, 117, 127(1986)
- 4) T. Shoji, M. Hishinuma, T. Yamamoto : J. Appl. Electrochem. 18, 521 (1987)
- 5) I. J. Bear, I. E. Newnham and I. J. Rogers : Aust. J. Chem. 40, 539 (1987)