

플렉서블 아연-공기전지를 위한 천연 고분자 젤 전해질의 전기화학적 거동 비교

정병진 · 조용남[†]

한라대학교 공과대학 신소재화학공학과

Comparison of Natural Polymer Based Gel Electrolytes in Flexible Zinc-Air Batteries

Byeong Jin Jeong and Yong Nam Jo[†]

Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, College of Engineering, Halla University, Wonju 26404, Republic of Korea

(Received November 18, 2022 : Revised December 6, 2022 : Accepted December 6, 2022)

Abstract Flexible zinc-air batteries have many merits, including low cost, high safety, environmentally friendliness applicability, etc. One of the key factors to improve the performance of flexible zinc-air batteries is to use a gel electrolyte. In this study, gel electrolytes were synthesized from potato, sweet potato, and corn starch. In a comparison of each starch, the corn starch-based gel electrolyte showed the highest discharge capacity of 12.41 mAh/cm² in 20 mA and 6.47 mAh/cm² in 30 mA. It also delivered a higher specific discharge capacity of 7.06 mAh/cm² than the other materials after 100° bending. In addition, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was analyzed to calculate the ionic conductivity. The potato, sweet potato, and corn starch-based gel electrolytes showed electrolyte resistances (R_e) of 0.306, 0.298, and 0.207 Ω , respectively. In addition, the corn starch-based gel electrolyte delivered the highest ionic conductivity of 0.121 S cm⁻¹ among the other gel electrolytes. Thus, the corn starch-based gel electrolyte was verified to improve the performance of flexible zinc-air batteries.

Key words zinc-air batteries, flexible, gel electrolyte, starch, natural polymer.

1. 서 론

최근 차세대 기기와 디스플레이가 등장함으로써 플렉서블 전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 현재 상용화되어 가장 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지를 비롯하여 다양한 차세대 전지에 대해 플렉서블화에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)} 리튬 이온 전지는 우수한 충방전 효율과 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며 자가방전 측면에서 장점을 가지고 있으나 전기 자동차(electric vehicle, EV), 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 등에 적용 시 충전속도 및 용량 측면에서 불편함이 존재한다.³⁾ 더불

어 비교적 낮은 안전성과 구성 소재의 높은 가격으로 인한 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 알루미늄, 마그네슘, 아연 등의 금속-공기 전지 등 차세대 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{4,6)} 아연-공기 전지는 공기 양극을 사용하여 환경 친화적인 소재와 낮은 가격을 가지고 있고, 높은 에너지 밀도를 수반하기에 일차 전지 형태로는 상용화 되어 있다. 하지만 저전압과 낮은 충방전 효율, 자가방전 등의 단점이 있어 이것을 극복하기 위한 연구가 선행되어야 한다.^{7,8)}

아연-공기 전지는 산소 공급이 가능한 양극, 아연 기반의 음극, 수계 전해질로 구성된다. 방전 과정에서 양극과

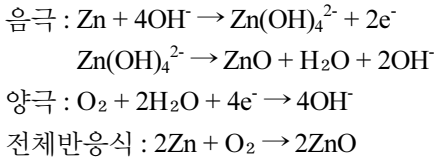
[†]Corresponding author

E-Mail : yongnam.jo@halla.ac.kr (Y. N. Jo, Halla Univ.)

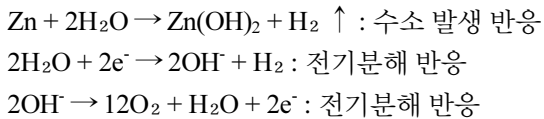
© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

음극에 다음과 같은 산화, 환원 반응이 일어난다.⁹⁾



아연-공기 전지의 전해질은 이온전도도가 상대적으로 높은 potassium hydroxide를 사용한다. 리튬이온 전지와 다르게 수계 젤 전해질을 사용하는 아연-공기 전지는 화학적 안전성이 뛰어나다.¹⁰⁾ 하지만 수계 젤 전해질을 사용함으로써 음극과 전해질 계면에서의 부식과 수소 발생 반응으로 인한 자가방전이 가속화된다.¹¹⁾



따라서 이러한 부반응들을 억제하기 위하여 첨가제 또는 젤 형태의 전해질에 대한 연구가 이뤄지고 있다. 현재 아연-공기 전지의 플렉서블화를 위하여 전해질은 고분자 젤 전해질, 케이블 타입, 섬유형식 등 다양한 방향으로 연구되고 있으며, 대부분 고분자기반의 젤 전해질을 이용하는 방식으로 진행되고 있다.¹²⁾ 일반적으로, 고분자 젤 전해질은 화학적 가교를 이용하여 고분자 매트릭스를 형성하고 이후 수계 전해질을 흡수하여 제작된다. 이것은 분리막의 역할을 대체할 수 있고 수분 증발을 억제할 수 있으며, 고분자 매트릭스로 인해 수계 전해질보다 더 우수한 기계적 성질을 가진다. 대표적으로 사용되는 고분자로는 PAA, PVA 등이 있으며,^{13,14)} Cellulose, Agar와 같은 천연 고분자 역시 적용이 가능하다. 그 중 대표적인 천연고분자인 전분은 가격이 매우 저렴하고 친환경적인 고분자 물질로, 감자, 고구마 등 그 종류가 매우 다양하다. 전분은 열적 특성, 용해도 등이 우수하여 다양한 전지의 고분자 젤 전해질 첨가제로 적용이 되고 있다. 아연-공기 전지에는 아연 음극에 cassava, sago를 코팅하여 부반응을 줄이거나,¹⁵⁾ Agar로 전지의 용량을 늘리는 방향으로 적용이 되고 있다. 하지만 젤 전해질로의 적용은 많은 연구가 이뤄지지 않아 전분 종류에 따른 전기화학적 특성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 플렉서블 아연-공기 전지를 위하여 여러 종류의 전분을 이용하여 젤 전해질을 제작하였다. 제작된 전분기반 젤 전해질의 전기화학적 방전거동을 비교하기

위하여 방전 용량 및 bending 후 방전 용량을 측정하였다. 또한 임피던스 분광법을 통해 전분기반 젤 전해질의 이온 전도도를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 전분기반 젤 전해질 제조 및 아연-공기 전지 조립

플렉서블 아연-공기 전지를 위하여 감자 전분(Chemical pure, Daejung), 고구마 전분(99%, Oherb), 옥수수 전분(Chemical pure, Daejung)을 이용하여 젤 전해질을 제작하였다. 각각의 전분을 1.0 g씩 증류수 10 ml에 용해시킨 후, 가교제인 N,N'-Methylenebisacrylamide (MBA, 99%, Daejung)를 0.05 g첨가하여 교반하였다. 젤화가 진행된 후, 6 M KOH (85%, Daejung) 10 ml를 첨가하여 30분간 교반하여 전해질을 제작하였다. 그 후 mold에 넣고 60 °C에서 90 분 건조하였다. 각각의 젤 전해질은 2.0 mm 두께로 제작되었고, 감자 전분, 고구마 전분, 옥수수 전분을 각각 P, SP, C로 명명하였으며 두께와 함께 나타내었다.

본 연구 측정에 사용된 아연-공기 전지는 zinc foil (99.98%, 0.25 mm, Alfa Aesar) 위에 젤 전해질을 적층하고 그 위에 air cathode (ADE-72B, MEET)를 결합하여 제작하였다. 제작된 아연-공기 전지의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 측정 및 분석

2.2.1. 방전 용량 측정

플렉서블 아연-공기 전지의 각 천연 고분자의 전기화학적 특성을 비교하기 위해 P 2.0 mm, SP 2.0 mm, C 2.0 mm를 젤 전해질로 사용하여 3개의 전지를 제작하였다. 제작한 전지의 방전 용량을 측정하여 비교하였다. 전지의 방전 용량은 전기화학 분석기(WonAtech, WBC3000L)를 사용하여 30 mA, 20 mA 두 정전류로 0.2 V의 전압까지 방전시켜 방전 용량을 측정하였다.

제작된 전지의 유연성과 그에 따른 방전 용량을 비교하기 위하여 P 2.0 mm, SP 2.0 mm, C 2.0 mm를 젤 전해질로 사용하여 100° 구부린 전지를 제작하였다. 전지의 방전 용

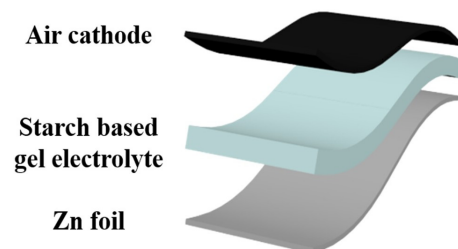


Fig. 1. Schematic illustration of fabricated flexible zinc-air batteries.

량은 10 mA의 정전류로 0.2 V의 전압까지 방전시켜 방전 용량을 측정하였다.

2.2.2. 전기화학적 저항 측정

제작된 전분 기반 전해질의 이온전도도 및 저항을 알아 보기 위해 임피던스 분광법을 이용하여 저항특성을 비교 하였다. 0.01 V 진폭으로 10 kHz에서 10 Hz 사이의 주파수 범위에서 진행되었다. 이온전도도는 측정된 결과값을 이용하여 다음의 식을 통해 계산하였다.¹⁶⁾

$$\sigma = \frac{l}{R_e A} \quad (1)$$

여기서, σ 는 이온전도도, l , R_e 와 A 는 각각 전해질의 두께, 전해질저항과 전해질의 면적을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재료 특성

Fig. 2에 감자, 옥수수, 고구마 전분을 기반으로 합성된 젤 전해질을 나타내었다. 각 전해질은 2 cm × 4 cm의 규격으로 제작되었다. 합성에 사용한 mold는 실제 보다 조금 더 큰 규격으로 3D 프린터를 이용하여 제작하였다. 합성된 전해질은 모두 우수한 점착성을 보였으며 셀 조립 시 양극 및 음극과의 밀착성이 우수한 것으로 나타났다. 하지만 건조 과정에서 온도, 습도에 따른 부피의 변화가 관찰되었고 실제 셀을 구성하는 과정에서는 규격에 맞게 재단하여 적용하였다.

3.2. 방전 거동

Fig. 3은 전분기반 젤 전해질로 만든 각각의 전지의 방전 용량을 20 mA와 30 mA로 측정하여 그래프로 나타냈다. Table 1은 소재 및 전류밀도에 따른 전기화학적 방전 비용

량을 정리하여 나타내었다. Fig. 3(a, b)에서 C 2.0 mm는 20 mA에서 12.03 mAh/cm², 30 mA에서 6.47 mAh/cm²의 방전 비용량을 나타내며 다른 전분에 비하여 가장 우수한 비용량을 보였다. P 2.0 mm의 경우 20 mA에서 7.45 mAh/cm², 30 mA에서 4.03 mAh/cm²를 나타냈고, SP 2.0 mm는 20 mA에서 9.81 mAh/cm², 30 mA에서 5.67 mAh/cm²로 감자 전분으로 제작된 젤 전해질이 가장 낮은 특성을 보였다. 비교된 전분은 그들의 구성 성분 비율이 각각 다르며, 이것은 젤 전해질의 전기화학적 거동에 영향을 줄 수 있다.

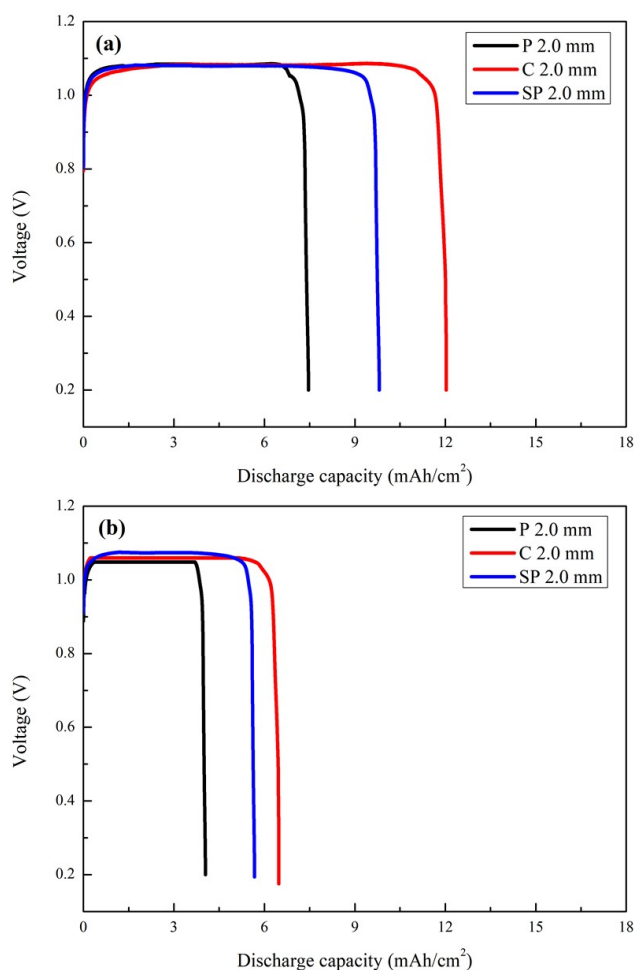


Fig. 3. Electrochemical potential profiles of starch based gel electrolyte in different current (a) 20 mA, (b) 30 mA.

Table 1. Specific discharge capacity of 2.0 mm starch based gel electrolyte in different current.

Materials	Discharge capacity (mAh/cm ²)	
	20 mA	30 mA
P 2.0 mm	7.45	4.03
C 2.0 mm	12.03	6.47
SP 2.0 mm	9.81	5.67

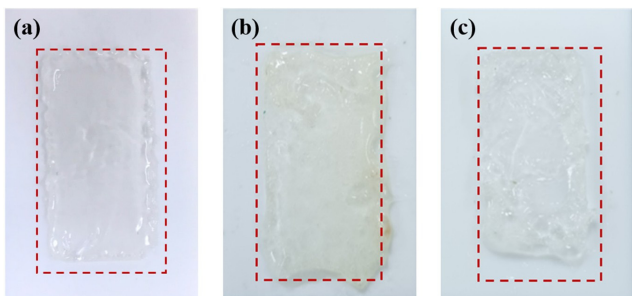


Fig. 2. Optical images of starch based gel electrolyte (a) Potato, (b) Corn, (c) Sweet potato.

전분은 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구성되어 있고 대부분의 비율은 20:80이다. 아밀로오스는 직선형의 형태로 포도당의 한 형태인 α -D-glucopyranose가 α -1,4 결합을 하고 있고, 아밀로펙틴은 가지를 친 형태로 같은 물질이 α -1,4 결합을 95%, α -1,6 결합을 5% 하고 있다.^{17,18)} 옥수수, 고구마, 감자 전분 중 옥수수가 상대적으로 아밀로오스의 함량이 가장 높았다. 이에 따라 구조상 특징으로 인하여 이온이 이동이 수월하여 우수한 거동을 보였다.

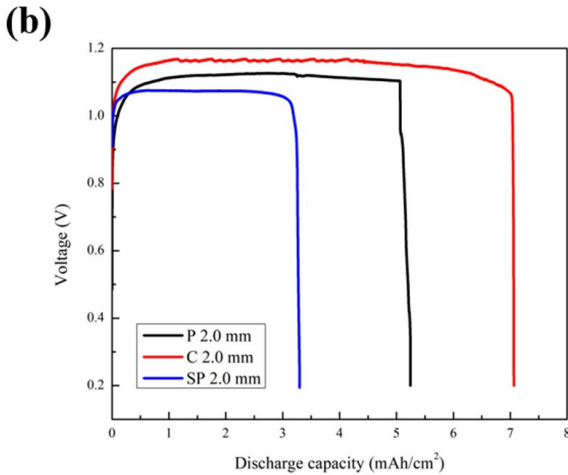
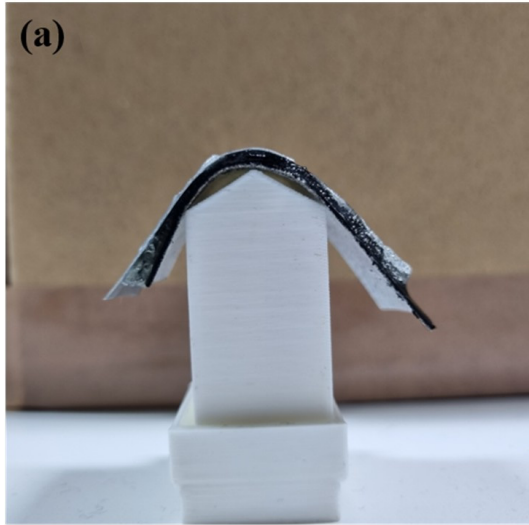


Fig. 4. (a) Optical image of bending discharge analysis, (b) Electrochemical potential profiles of starch based gel electrolyte after 100° bend.

Table 2. Specific discharge capacity of 2.0 mm starch based gel electrolyte after 100° bending.

Materials	Discharge capacity (mAh/cm ²)
P 2.0 mm	3.29
C 2.0 mm	7.06
SP 2.0 mm	5.24

Fig. 4는 젤 전해질로 만든 각각의 전지를 100°만큼 구부러 방전 용량을 10 mA로 측정하여 그래프로 나타냈다. 또한 측정된 방전 비용량을 Table 2에 나타내었다. Fig. 4(a)는 전분기반 젤 전해질의 bending discharge 측정 방법을 나타냈으며, 제작된 전해질은 매우 우수한 유연성을 보임이 확인된다. 또한 Fig. 4(b)에 나타난 방전 비용량은 SP 2.0 mm가 5.24 mAh/cm²을 보였으며, P 2.0 mm는 3.29 mAh/cm²로 가장 낮은 값을 보였다. C 2.0 mm는 방전 과정에서, 높은 방전 전압과 7.06 mAh/cm²의 비용량을 나타내며 가장 우수한 특성을 보였으며, bending 되지 않은 30 mA 전류에서 측정된 방전 비용량보다 높은 값을 나타낸다. 이는 방전 실험과 다른 조건임에도 옥수수 전분 기반의 젤 전해질이 방전과정에서와 같이 높은 아밀로오스 함량을 가져 다른 전분 기반의 젤 전해질에 비해 우수한 구조적 이점을 가지기 때문이다. 따라서 100° 구부린 후에도 안정적인 비용량을 나타낸 것으로 확인된다.

3.3. 전기화학적 임피던스 특성

제작된 전분 전해질의 저항 특성 및 이온전도도를 알아보기 위하여 임피던스 분석법을 이용하여 저항을 측정하였다. Fig. 5는 각 전해질의 대한 Nyquist plot을 나타내었고, 전해질저항 및 이온전도도 계산 결과를 Table 3에 나

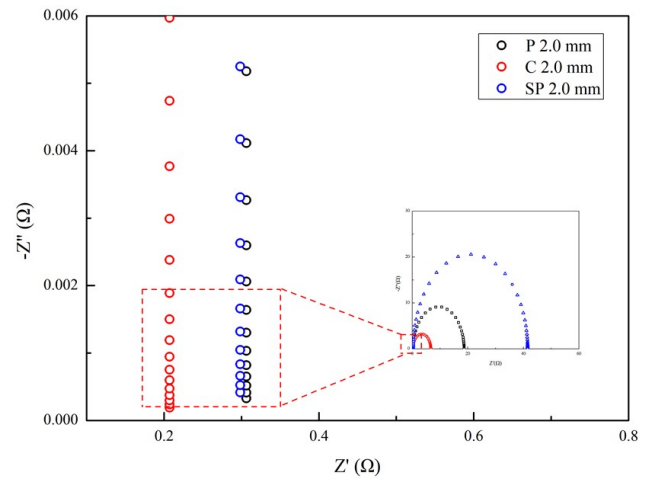


Fig. 5. Impedance spectra of starch based gel electrolytes.

Table 3. The ionic conductivity (σ) and electrolyte resistance (R_e) of starch based gel electrolyte.

Materials	Electrolyte resistance (R_e , Ω)	Ionic conductivity (σ , S cm ⁻¹)
P 2.0 mm	0.306	0.081
C 2.0 mm	0.207	0.121
SP 2.0 mm	0.298	0.084

타내었다. P 2.0 mm는 0.306 Ω 의 높은 전해질저항으로 인하여 0.081 S cm^{-1} 의 낮은 전도도를 보였다. P 2.0 mm의 높은 전해질저항은 전해질의 전기화학적 특성과 이온전도도에 영향을 미쳐 방전거동에서 특성이 저하될 수 있다. 그러나 SP 2.0 mm는 0.298 Ω 의 전해질저항을 나타내어 비교된 젤 전해질 중에서 중간 값을 가지며 0.084 S cm^{-1} 의 전도도를 보여 계산된 이온전도도에서 감자 전분과 큰 차이를 보이지 않았다. C 2.0 mm는 0.207 Ω 로 가장 낮은 값을 나타내었고, 0.121 S cm^{-1} 로 가장 높은 전도도를 보였다. 동일한 면적과 두께의 젤 전해질에서 전해질저항은 전해질의 전기화학적 거동에 가장 큰 영향을 미치며, 전해질저항이 낮을수록 높은 이온전도도를 나타낼 수 있다. 제작된 C 2.0 mm의 경우, 다른 전분에 비하여 낮은 전해질저항으로 인하여 전극과 전해질 계면에서의 이온 이동이 상대적으로 원활하게 이루어졌으며, 이것은 높은 이온전도도와 우수한 방전거동을 나타내는 것으로 이어졌다.

4. 결 론

본 연구는 아연-공기 전지용 젤 전해질에 천연 고분자를 첨가하여 전기화학적 거동을 개선하고자 하였다. 감자, 고구마, 옥수수 전분 1 g을 각각 가교제인 MBA 0.05 g과 증류수 10 mL, 6 M KOH 10 mL로 혼합해 젤 전해질을 만들었다. 각각의 젤 전해질을 사용하여 전지를 만들었고 방전 거동 및 구부린 후 방전 거동을 측정하였고, 임피던스 분광법을 통해 저항특성과 이온전도도를 비교하였다. 비교된 전분은 각각의 아밀로오스 함량의 차이로 인하여 전기화학적 특성에 차이를 보였다. 그 중 옥수수 전분은 20 mA에서 12.03 mAh/cm², 30 mA에서 6.47 mAh/cm²의 방전 용량을 보였으며, 이는 옥수수 전분이 다른 전분에 비해 높은 아밀로오스 함량을 가지며 이로 인한 구조적 이점을 가지기 때문이다. 또한 0.207 Ω 의 낮은 전해질저항을 보였고 이를 통하여 계산된 이온전도도는 0.121 S cm^{-1} 의 매우 높은 값을 보였다. 따라서 옥수수 전분이 비교된 전분 가운데 젤 전해질로 가장 우수함을 확인하였다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2021R1G1A1007782).

References

1. Z. Y. Fan, E. M. Jin and S. M. Jeong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 861 (2017).
2. Y. J. Shin, W. Y. Lee, T. Y. Kim, S. G. Moon, E. M. Jin and S. M. Jeong, *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**, 184 (2022).
3. S. H. Joo, S. R. Lee, W. I. Cho and B. W. Cho, *Korea. J. Mater. Res.*, **19**, 73 (2009).
4. A. Sumboja, X. Ge, Y. Zong and Z. Liu, *Funct. Mater. Lett.*, **9**, 1630001 (2016).
5. Q. Liu, Z. Chang, Z. Li and X. Zhang, *Small Methods*, **2**, 1700231 (2017).
6. Y. K. Jeon, O. C. Kwon, Y. S. Ji, O. S. Jeon, C. M. Lee and Y. G. Shul, *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 425 (2019).
7. Y. N. Jo, S. H. Kang, K. Prasanna, S. W. Eom and C. W. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **422**, 406 (2017).
8. Y. N. Jo, K. Prasanna, S. H. Kang, P. R. Ilango, H. S. Kim, S. W. Eom and C. W. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **53**, 247 (2017).
9. J. E. Park and Y. N. Jo, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 812 (2019).
10. M. S. Jeong and Y. N. Jo, *Korean J. Mater. Res.*, **30**, 709 (2020).
11. I. H. Yoo and H. T. Seo, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 241 (2016).
12. J. Shi and B. Shi, *Nano*, **16**, 2130006 (2021).
13. T. N. T. Tran, H. J. Chung and D. G. Lvey, *Electrochim. Acta*, **327**, 135021 (2019).
14. S. Qu, Z. Song, J. Liu, Y. Li, Y. Kou, C. Ma, X. Han, Y. Deng, N. Zhao, W. Hu and C. Zhong, *Nano Energy*, **39**, 101 (2017).
15. A. R. M. Zahid, M. N. Masri, M. H. Hussin and M. B. Abu Bakar, *AIP Conference Proceedings 2030*, 020278 (2018).
16. A. S. Asmad Khair and A. K. Arof, *Ionics*, **16**, 123 (2010).
17. E. Czamecka and J. Nowaczyk, *Polymers*, **12**, 1794 (2020).
18. H. Liu, L. Yu, F. Xie and L. Chen, *Carbohydr. Polym.*, **65**, 357 (2006).

<저자소개>

정병진

한라대학교 공과대학 신소재화학공학과 학생

조용남

한라대학교 공과대학 신소재화학공학과 교수