

## AC Impedance를 이용한 알칼라인 건전지의 전기 화학적 특성 분석

황규연 · 황성민 · 고희찬\* · 전병욱\*\* · 여태환†

중앙대학교 화학공학과

\*한화그룹 종합연구소

\*\*수원대학교 정보통신공학과

(1999년 4월 15일 접수, 1999년 6월 2일 채택)

## Electrochemical Characterization of an Alkaline Battery with AC Impedance

Kyuyeun Hwang, Sungmin Hwang, Heechan Ko\*, Byunguk Jun\*\* and Taewhan Yeu†

Department of Chemical Engineering, Chungang University

\*Hanwha Group R&E Center

\*\*Department of Communication and Computer Engineering, The University of Suwon

(Received 15 April 1999; accepted 2 June 1999)

### 요 약

알칼라인 아연-이산화망간 건전지의 방전 및 저장 중에 일어나는 역동적 거동을 이해하기 위하여, 단위전지를 자체 제작하고 펄스 및 자기 방전을 실시하면서 방전 또는 저장 단계별로 AC impedance 분석을 실시하여 ohmic resistance, polarization resistance, double layer capacitance 값을 구하고 비교 분석하였다. 알칼라인 단위 전지 내부에 Hg/HgO micro-reference 전극을 삽입하여, 방전의 경우에는 이산화망간 positive 전극의 전기전도도 감소와 OH<sup>-</sup>이온의 starvation 현상으로 전지의 내부저항이 증가하고, 저장이나 휴지의 경우에는 아연 negative 전극의 부식으로 전지의 내부저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – To understand the dynamic behavior of an alkaline zinc-manganese dioxide battery, AC impedance analysis was performed with pulse discharged and self-discharged cells. To observe the variations of open circuit voltages and internal resistances of both positive and negative electrodes, the Hg/HgO micro-reference electrode was inserted between a separator and a positive electrode. While the internal resistance increased at the positive electrode dominated cell performance during pulse discharge, the internal resistance increased mainly at the negative electrode due to the by zinc corrosion during self-discharge.

**Key words:** Alkaline Battery, AC Impedance, Discharge Performance, Pulse Discharge, Self-Discharge, Micro-Reference Electrode

### 1. 서 론

기존의 전지 성능을 향상시키고 문제점을 개선하거나 새로운 전지를 개발하기 위하여 이들 전지의 방전 및 저장 성능을 결정하는 전기 화학적 특성을 먼저 이해하여야 한다. 이를 위하여, 정 전류 또는 정 저항에 의한 연속 및 펄스 방전, 전위 주사를 이용한 voltammetry, alternative current(AC) impedance 분석 등의 다양한 분석 방법들이 사용되고 있다[1-2]. 고전적인 방법들에 비하여 AC impedance 분석은 한꺼번에 많은 전지를 측정할 수 없고 시간이 많이 소요되는 단점을 가지고 있으나, 5-10 mV의 아주 작은 excitation amplitude를 사용하기 때문에 측정 기술 그 자체에서 오는 오차를 줄일 수 있으며 전위 조절에서 오는 오차를 방지할 수 있어 정밀한 측정이 가능하다. 또한, 전지 시스템의 각 구성 부분별(negative 전극, positive 전극, 분리막, 전해질 등) 및 성분별(resistor, capacitor, inductor 등) 분석이 가능하기 때문에 최근 들어 많이 시도되고 있다[3-5].

알칼라인 건전지는 전세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 일차전지이며, 안정성과 경제성이 뛰어나기 때문에 기존의 망간 전지를 꾸준히 대체하고 있다. 또한, 전기 및 전자 산업의 발달과 더불어 새로운 휴대용 전자 장비의 에너지원으로써 그 수요가 계속적으로 증가하고 있다. 이와 같은 일반성에도 불구하고, 알칼라인 건전지의 전기 화학적 특성이나 그 작동 원리에 대한 이해는 미흡한 실정이다. AC impedance 분석을 이용한 알칼라인 건전지의 특성 분석은 Barnard 등[6-7]에 의해 시도되었던 바 있으며, 방전되지 않은 건전지의 전기 화학적 특성과 단락 전류 및 용량의 상관 관계를 제시하였다. 그러나, fresh 상태의 방전되지 않은 전지에 국한함으로써 전지의 방전시 또는 저장시 일어나는 역동적 변화를 이해하기에는 미흡한 수준이다.

본 연구에서는 알칼라인 단위전지를 자체 제작하고 정 저항 펄스 방전 및 자기 방전을 시키면서 방전 또는 저장 단계별로 AC impedance 분석을 실시하여 단위전지 내부에서 일어나는 역동적 변화를 이해하고자 하였다. 100 Ω의 정 저항을 사용하여 펄스 방전을 실시하였으며, 72 °C의 온도에서 자기 방전을 실시하였다. 또한, 전지 내부에 Hg/HgO micro-reference 전극을 삽입하여, 펄스 방전 및 자기

†E-mail : twyeu@cau.ac.kr

Table 1. Electrode configurations

	Working electrode	Counter electrode	Reference electrode
Negative side	Zn	MnO <sub>2</sub>	Hg/HgO
Positive side	MnO <sub>2</sub>	Zn	Hg/HgO
Whole cell	MnO <sub>2</sub>	Zn	Zn

방전에 의한 방전 정도에 따라 positive 전극과 negative 전극의 open circuit voltage(OCV) 및 내부 저항의 변화를 관찰하여, 단위전지 내부에서 일어나는 활성 물질의 물리적 및 화학적 변화와 그 전기 화학적 특성을 이해하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 AA 크기의 알칼라인 단위전지는 일반화되어 있는 제법을 사용하여 제작하였으며, 그 자세한 내용은 Kodesch[8]에 의해 잘 묘사되어 있다. 즉, positive 전극은 전도성을 좋게 하기 위하여 10 wt%의 graphite를 electrolytic manganese dioxide(EMD)와 혼합한 pellet 형태이고, negative 전극은 높은 표면적을 위해 아연 분말을 젤과 섞은 슬러리 상태이며, 전해질은 7.2N의 KOH 용액을 사용하였다.

펄스 방전 및 자기 방전에 따르는 단위전지의 구성 부분별 변화를 알아보기 위하여, 분리막과 positive 전극 사이에 Hg/HgO microreference 전극을 삽입하고 밀봉한 다음, Table 1과 같이 구성하고 AC impedance 분석을 실시하였다. 편의상, Hg/HgO 전극을 기준으로 positive side와 negative side로 나누었다.

알칼라인 단위전지의 방전에 따르는 활성물질 및 전기 화학적 특성 변화를 관찰하기 위하여, 100  $\Omega$ 의 저항에서 24시간 방전하고 상온에서 72시간 회복시킨 후 OCV를 측정하고 AC impedance 분석을 실시하는 과정을 단위 전지가 완전히 방전될 때까지 반복하였다. 이때, 100  $\Omega$ 의 저항을 사용한 것은 내부의 급격한 반응 및 부동태화 현상을 피할 수 있다고 판단되었기 때문이다[9].

자기 방전에 따르는 활성 물질 및 전기 화학적 특성 변화를 측정하기 위하여 Fisher 501 iso-temperature oven속에서  $72 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 장기간 보관하면서 격주로 sample을 취하여, 상온에서 72시간 회복시킨 다음 OCV를 측정하고 AC impedance 분석을 실시하였다.

AC impedance 분석을 위하여 EG&G princeton applied research (PAR) model 5210 lock-in amplifier와 PAR model 273A potentiostat/galvanostat을 연결하여 사용하였으며, 실험의 통제와 데이터의 저장 및 분석을 위하여 PAR model M398 software가 탑재된 personal computer를 이용하였다.  $\pm 5$  mV의 전위를 0.2-20,000 Hz의 주파수로 적용하여 decade당 5개의 데이터를 얻었으며, Equivalent Circuit(University of Twente, version 3.96)으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

정 저항 펄스 방전 및 자기 방전을 위하여 제작된 모든 알칼라인 단위전지에 대하여 fresh 상태에서 AC impedance 분석을 실시하였다. 실험결과와 정확도를 높이기 위하여 OCV가  $1.603 \pm 0.003$  V이고 ohmic resistance가  $0.180 \pm 0.002$   $\Omega$ 인 단위전지에 대하여 분석을 진행하였다.

Fig. 1은 fresh 상태의 알칼라인 단위전지에 대하여 0.2-20,000 Hz의 주파수로 5 mV의 전위를 적용하여 얻은 Nyquist plot이다. Hg/HgO micro-reference 전극을 기준으로 하여 negative side는 집전체, 집전체와 negative 전극의 계면, negative 전극의 활성물질, 전해질, 분리

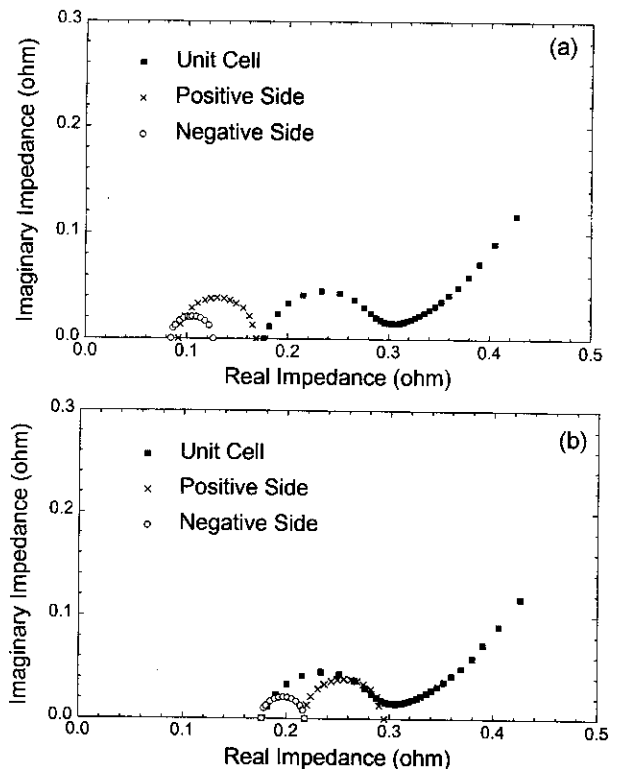


Fig. 1. The Nyquist plot of an undischarged alkaline battery.

Table 2. Internal resistances of an undischarged alkaline battery

	Negative side	Positive side	Unit cell
Ohmic resistance( $\Omega$ )	0.0840	0.0960	0.1800
Polarization resistance( $\Omega$ )	0.0460	0.0740	0.1200
Double layer capacitance(F)	0.0007	0.0011	0.0018

막에 관한 응답이며, positive side는 집전체, 집전체와 positive 전극의 계면, positive 전극의 활성물질, 전해질에 관한 응답이다.

Fig. 1(a)에서 real impedance 값이 0.084-0.130  $\Omega$ 에 걸쳐서 나타나는 반원은 negative side로부터 얻은 것이며, 0.096-0.170  $\Omega$ 에 걸쳐서 나타나는 반원은 positive side로부터 얻은 것이고, 0.180-0.300  $\Omega$ 에 걸쳐서 나타나는 반원은 단위전지로부터 얻은 응답이다. Fig. 1(b)는 Hg/HgO 전극을 기준으로 한 각 side로부터 얻은 응답을 단위전지로부터 얻은 응답 안으로 수평 이동한 그림으로, 각 side에 대한 응답의 합이 단위전지의 응답과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. Equivalent Circuit Program을 사용하여 Fig. 1(a)의 Nyquist plot으로부터 얻은 ohmic resistance, polarization resistance, 그리고 double layer capacitance의 값을 Table 2에 요약하였다. Ohmic resistance의 경우에는 큰 차이가 없으나, polarization resistance와 double layer capacitance의 경우에는 negative side에 비하여 positive side의 값이 큰 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 아연에 비하여 이산화망간의 전기화학반응 속도가 2배 이상 느린 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 100  $\Omega$ 의 정저항 펄스 방전에 따르는 알칼라인 단위전지의 AC impedance 응답을 방전 정도에 따라 도시한 것이다. 방전이 진행됨에 따라 단위전지의 응답이 오른쪽으로 이동하면서, 하나의 반원에서 두 개 이상의 반원으로 분리되어 가는 것을 관찰할 수 있었다. 편의상, 전지의 방전정도를 depth of discharge(DOD)로 표시하였으며, 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{DOD} = \frac{\text{사용된 전기용량}}{\text{이론적 최대 전기용량}}$$

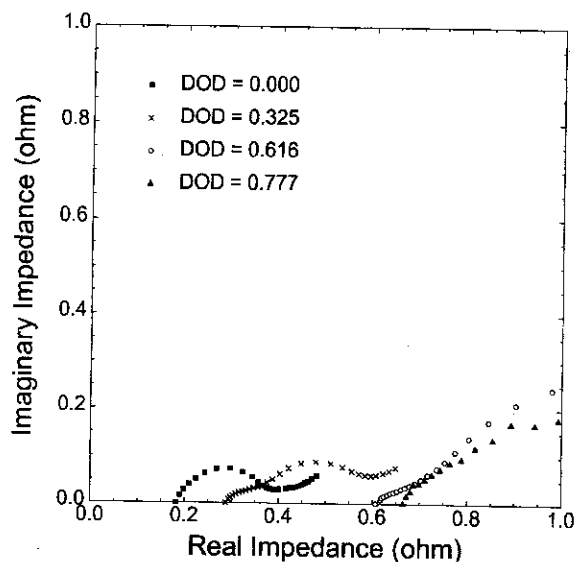


Fig. 2. The Nyquist plot of pulse discharged alkaline batteries at 100 Ω.

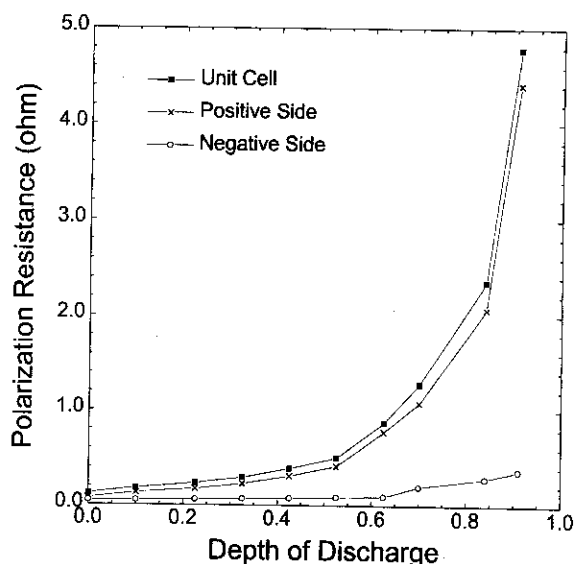


Fig. 4. Polarization resistances of pulse discharged alkaline batteries at 100 Ω.

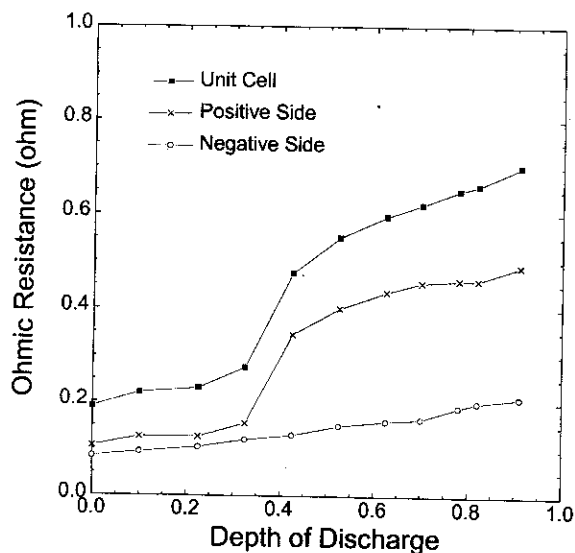


Fig. 3. Ohmic resistances of pulse discharged alkaline batteries at 100 Ω.

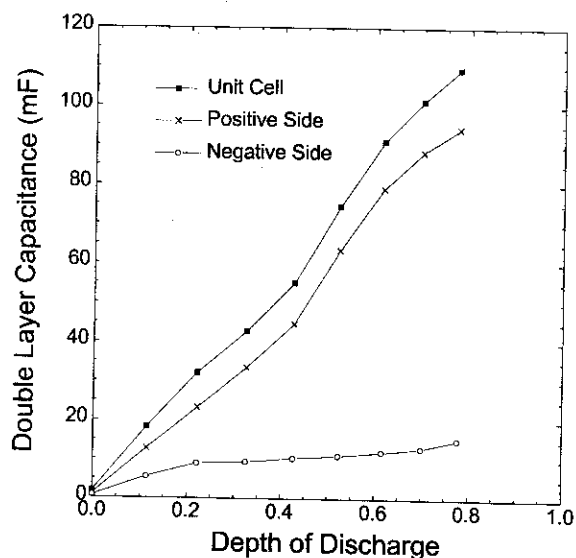


Fig. 5. Double layer capacitances of pulse discharged alkaline batteries at 100 Ω.

여기서, 이론적 최대 전기용량은 negative 전극의 활성 물질로 투입된 아연의 이론적 전기용량을 기준으로 하였으며  $3.072 \text{ Ah}$  ( $3.772 \text{ g} \times 0.82 \text{ Ah/g}$ )의 값을 사용하였다[11].

Hg/HgO micro-reference 전극을 기준으로 한 각 부위별 AC impedance 응답을 DOD의 함수로 얻은 다음, Equivalent Circuit으로 분석하여 Fig. 3, 4, 그리고 5에 도시하였다. 모든 DOD 범위에서 각 side에 대한 응답의 합이 단위전지의 응답과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 DOD에 따른 ohmic resistance의 변화를 각 부위별로 도시한 것으로 DOD가 증가할수록 단위전지의 ohmic resistance가 증가하였다. 특히 DOD 0.4를 전후하여 단위전지의 ohmic resistance 변화가 큰 것은 주로 positive side에 의한 것임을 확인할 수 있다. Fig. 4와 5는 DOD에 따른 polarization resistance와 double layer capacitance의 변화를 각 부위별로 도시한 것으로, negative side에 비하여 positive side의 값이 2배 이상 크고, DOD가 증가할수록 그 차이가 벌어지는 것을 알 수 있었다.

이러한 현상을 설명하기 위하여 DOD 0.4를 기준으로  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 로 진행되는 균일상 반응 영역과  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 로 진행되는 불균일상 반응 영역으로 구분하여 생각할 수 있으며, DOD 0.4 부근에서 불균일상 반응이 시작되면서 EMD의 상변화 [ $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ ]로 전기 전도도가 감소하고 부피팽창으로 이온전도도 역시 감소하게 되는 것으로 해석할 수 있다[8]. Positive 전극의 부피 팽창은 전극 내부의 porosity를 감소시키고 반응물인  $\text{H}_2\text{O}$ 의 유입과 생성물인  $\text{OH}^-$ 이온의 탈출을 방해하기 때문에 polarization resistance와 double layer capacitance를 증가시키게 된다. DOD 0.8 부근에서 관찰되는 positive side로부터 얻은 polarization resistance의 급격한 증가는  $\text{OH}^-$ 이온의 starvation 현상에 의한 것으로 설명할 수 있을 것이다[8].

Fig. 6은 알칼라인 단위전지를  $72^\circ\text{C}$ 에서 보관하면서 저장 시간의 함수로 단위전지의 AC impedance 응답을 도시한 것이다. 저장 시간이 증가할수록 반원이 커지면서 오른쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 펄스 방전의 경우와 다른 점은 겉보기에 하나의 반원처럼 보

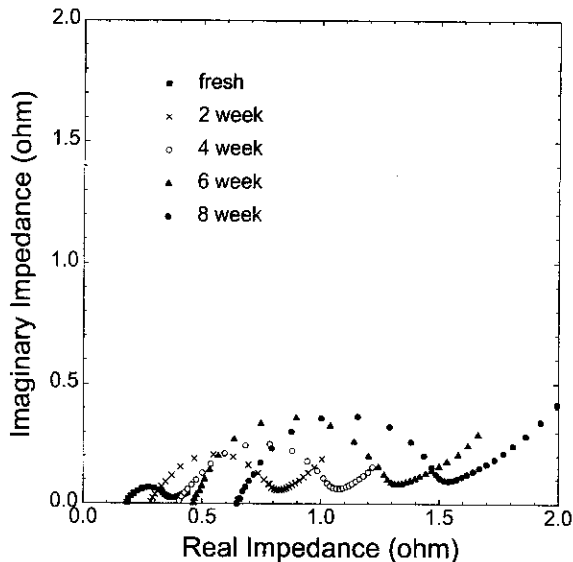


Fig. 6. The Nyquist plot of self-discharged alkaline batteries at 72 °C.

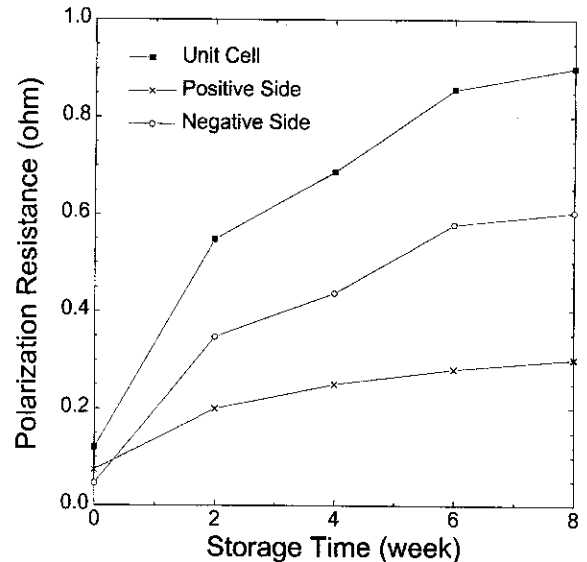


Fig. 8. Polarization resistances of self-discharged alkaline batteries at 72 °C.

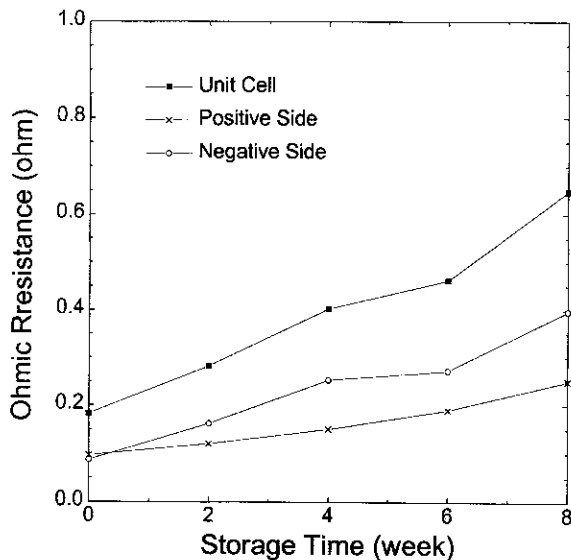


Fig. 7. Ohmic resistances of self-discharged alkaline batteries at 72 °C.

이며 그 증가폭이 크지 않다는 것이다. 이러한 현상은 positive side보다는 상대적으로 값이 적은 negative side의 impedance의 증가에 기인한 것으로 설명할 수 있다.

Hg/HgO micro-reference 전극을 기준으로 한 각 부위별 AC impedance 응답을 저장 시간의 함수로 얻은 다음, Equivalent Circuit으로 분석하여 구한 ohmic resistance와 polarization resistance를 Fig. 7과 8에 도시하였다. Ohmic의 경우에는 저장 시간이 증가할수록 모든 부위의 저항 값이 선형적으로 증가하였으며, positive side에 비하여 negative side의 변화가 큰 것을 알 수 있다. Polarization resistance의 경우에서도 positive side에 비하여 negative side의 변화가 크며, 특히 초기 변화가 급격한 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 저장 또는 휴지의 경우에 단위전지의 impedance가 증가하는 것은 아연 음극의 부식에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉, 아연 negative 전극의 부식에 의하여 내부저항 및 전하 전달 저항이 서서히 증가하여 전기화학 반응속도가 느려지고 있다.

화학공학 제37권 제5호 1999년 10월

#### 4. 결 론

펄스 방전과 자기 방전이 진행되는 과정에서 알칼라인 단위전지 내부에서 일어나는 역동적 변화를 AC impedance 분석을 이용하여 측정된 ohmic resistance, polarization resistance, 그리고 double layer capacitance의 값들이 변화하는 것으로 관찰할 수 있었다. 또한, 자체 제작한 Hg/HgO micro-reference 전극을 전지 내부에 삽입함으로써 전극별 분석이 가능하였다.

방전의 경우에는 positive 전극의 활성 물질인  $MnO_2$ 가  $Mn(OH)_2$ 로 점진적으로 변해가면서 전기 전도도의 감소와 함께 부피 팽창으로 전극 내부의 기공률을 감소시켜 이온 전도도가 감소함을 관찰할 수 있었다. 방전 성능을 개선하기 위하여,  $OH^-$  이온의 starvation을 최대한 억제하고, 생성되는  $Mn(OH)_2$ 를 positive 전극내에서 보다 균일하게 분포시켜야 할 것이다. 저장이나 휴지의 경우에는 negative 전극의 활성 물질인 아연의 부식에 의하여 내부저항이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 저장 성능을 개선하기 위하여, 아연의 부식을 억제할 수 있는 아연 합금 및 alloy 및 유기 첨가제의 개발을 생각할 수 있을 것이다.

본 연구를 통하여 Hg/HgO micro-reference 전극을 사용한 AC impedance 분석이 전지의 문제점 해결이나 전기 화학적 특성 분석에 유용하게 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있었으며, lithium, metal hydride 등을 이용한 새로운 전지의 개발에도 적극 활용할 수 있을 것이다.

#### 감 사

이 논문은 1995년도 중앙대학교 교내학술연구비 지원에 의한 것임.

#### 참고문헌

1. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods," John Wiley & Sons, New York, NY(1980).
2. Greef, R., Peat, R., Reter, L. M., Pletcher, D. and Robinson, J.: "Instrumental Methods in Electrochemistry," Ellis Horwood, New York, NY(1993).

3. Karunathilaka, S. A. G. R., Hampson, N. A., Leek, R. and Sinclair, T. J.: *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 365(1981).
4. Karunathilaka, S. A. G. R., Hampson, N. A., Leek, R. and Sinclair, T. J.: *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 715(1981).
5. Macdonald, J. R.: "Impedance Spectroscopy," Wiley/Interscience, New York, NY(1987).
6. Barnard, R., Baugh, L. M. and Randell, C. F.: *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 165(1987).
7. Barnard, R., Baugh, L. M. and Randell, C. F.: *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 174(1987).
8. Kodesch, K. V.: "Batteries volume I," Marcel Dekker Inc., New York, NY(1974).
9. Gopikanth, M. L. and Sathyanarayana, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 581(1979).