

무수은, 무연 전지용 아연 분말의 제조 및 특성 분석

진 정 우, 여 태 환
중앙대학교 화학공학과

A study on the Preparations and Characteristics of Hg, Pb free Zinc Powder for Batteries

Jung-woo Jin, Tae-whan Yeu
Department of Chemical Engineering, Chung Ang University

서론

아연은 그 자체의 전기 화학적, 경제적 특성으로 인하여 전지 분야에서 가장 많이 사용되고 있는 음극 활성 물질 중의 하나이다[1]. 일반적으로 전기적 특성 향상을 위해 amalgam화한 아연 분말이 사용되어 왔다[2]. 그러나, 1980년대 중반 이후 환경에 대한 관심과 우려에 따라 수은의 사용이 규제되기 시작하였다.

수은의 사용 규제는 아연의 부식에 의한 수소의 발생을 증가시켜 누액, 폭발 등의 안정성 문제와 방전 성능의 저하를 야기하였다[3]. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고품질 아연 합금 개발에 관한 연구와 전해질 첨가제에 대한 연구가 진행되어 1990년대에 들어서는 무수은 아연 분말이 전지계에 사용되게 되었다. 독성이 강한 수은을 제거한 무수은 아연 분말의 개발은 환경을 고려한 전지 산업의 새로운 첫걸음이라 할 수 있겠다. 그러나 무수은 아연 분말에는 수은 대신에 Pb, Cd 등 중금속이 합금 첨가제로 소량이지만 첨가되어 있고 현재 전지의 소비량으로 볼 때 이러한 중금속으로 인한 환경 파괴는 피하지 못할 것이다. 특히 Pb는 전지 등급의 아연 분말에서는 약 500ppm 이상이 반드시 첨가되어 있고[4] 피해도 크기 때문에 반드시 제거해야 할 중금속이다.

본 연구에서는 수은과 납을 사용하지 않은 아연 합금 분말을 질소 분사법으로 제조하여, 제조 공정 및 합금의 종류가 분말의 물성과 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 체계화하여 실제 전지에의 응용을 검토해 보았다. 이를 위하여 제조된 분말에 대한 물성 분석과 함께 alkaline(KOH) 용액에서의 제조 분말의 부식 거동을 관찰하고 부식을 억제하기 위해 전해액 첨가제로서 아연의 방전 생성물인 ZnO와 계면활성제 anionic phosphate esters를 사용하여 최적 농도를 추정하였다. 그리고 직접 단위 전지를 제작, A.C. impedance 분석을 통하여 아연 전극의 내부저항을 측정하고 내부저항을 최소화하기 위한 방향을 제시하였다.

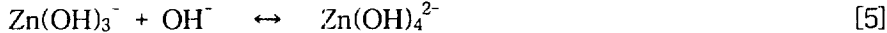
이론

A. 아연 분말의 전극 반응

방전 반응시, 알칼리 수용액 중에서 아연의 산화 반응은 분해 석출 기구(Dissolution-Precipitation Mechanism)를 따르는데 다음과 같이 나타낼 수 있다.



알칼리 수용액에 녹은 아연 이온은 hydroxyl ion과 반응하여 다음과 같은 여러 가지 화합물을 생성한다.

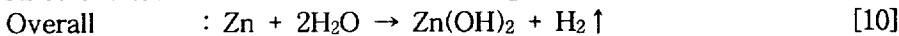
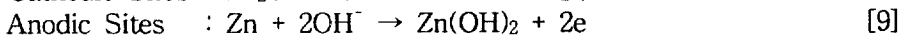


Zn^{+2} 이온의 내부 농도와 조건에 따라 ZnO 가 석출되기도 한다.



B. 아연 분말의 부식반응

아연의 부식 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



실험

본 연구에서는 아연 합금 분말을 제조하기 위하여 질소가스를 이용한 분사법을 이용하였으며 편의상 batch process를 사용하였다. 제조된 분말에서 20 mesh(850 μm)에서 200 mesh (75 μm)까지의 크기만 취하여 standard sieve와 Otsuka Electronic의 PARIII laser particle analyzer를 사용하여 분말의 입도를 분석하고, 분말 공정의 자동화에 중요한 특성인 겉보기 밀도(apparent density)와 유동성(flow rate)을 Alcan Powders and Pigments Co.의 hall flowmeter를 사용하여 측정하였으며, 분말의 모양 및 표면의 상태, 위성 분말의 존재 유무를 확인하기 위하여 JEOL Co.의 JSM-T330A scanning electron microscope와 JOIF의 XJZ-6A upright metallurgical microscope를 사용하였다. 또한, 분말의 표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics Co.의 ASAP 2000을 이용하여 BET (Brunauer-Emmet-Teller) 방법을 사용하였다. Atomize법으로 얻어진 아연 합금 분말의 성분을 확인하기 위하여 Philip Co.의 PU9200 atomic absorption spectrophotometer를 사용하였다.

전해액 내에서의 아연 합금 분말의 내부식성 실험을 위하여 자체 제작한 gassing 측정기로 아연의 부식에 의한 수소 gas의 발생량을 시간의 함수로 측정하였다. 부식 반응을 가속화 시키기 위하여 60°C($\pm 0.5^\circ\text{C}$)에서 실험을 수행하였다. 또한, 다양한 농도의 zinc oxide를 함유하는 KOH solution을 사용하여 가스 발생을 관찰함으로써, zinc oxide의 농도가 아연의 gassing에 미치는 영향을 정립하고자 하였고 전해질 첨가제로서 계면활성제의 영향을 측정하였다.

아연 합금 분말의 내부 저항을 측정하기 위하여 unit cell을 제작하고 EG&G

Princeton Applied Research (PAR) Model 273A potentiostat/galvanostat 및 PAR Model 5210 Lock-in amplifier를 사용하여 AC impedance 분석 및 방전 실험을 실시하였다.

결과 및 분석

본 연구에서 질소 분사법으로 제조된 아연 분말의 조성은 Table 1과 같으며, SEM을 통한 사진은 Fig. 1과 같다. 위성 분말이 거의 존재하지 않으며 표면이 비교적 깨끗함을 볼 수 있다. 얻어진 분말은 -20~+60 mesh가 35.4%, -60~+100 mesh가 37.2%, -100~+200 mesh가 24.6%, -200 mesh가 2.8%인 입도 분포를 나타내었으며 겉보기 밀도는 약 2.97g/cc, flow rate는 55sec/50g을 나타내었다.

아연 분말의 상용화에 가장 문제가 되는 아연의 부식 정도를 알아보기 위하여 산화 아연의 농도에 따르는 수소 발생량을 Fig. 2에 도시하였다. Zinc oxide를 첨가함에 따라 가스발생량은 줄어들었으며, 포화 용액에서 약 60%의 gassing이 감소하였다. Surfactant(anionic phosphate esters)의 첨가에 따르는 수소 발생량을 Fig. 3에 도시하였다. 산화 아연이 포화된 상태에서 surfactant의 첨가에 따라 수소 발생량이 줄어들다가 150~200 ppm 정도에서 아연 분말의 사용화 기준인 10 $\mu\text{l/g} \cdot \text{day}$ 를 충족시킴을 확인할 수 있었다. 이것은 아연의 활성 표면적이 surfactant에 의하여 어느 정도 덮인 결과인 것으로 사료된다.

AC impedance 및 방전 성능에 관한 실험이 완결되면 좀 더 자세한 결론을 유추할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Linden, D., "Handbook of batteries and Fuel cells," McGraw-Hill Publishing Company, New York(1984).
2. 松田好晴, 電池便覽, 丸善株式會社 (1990).
3. Levy, S. C. and Bro, P., "Battery Hazards and Accident Prevention," Plenum Press, New York (1994).
4. Scarr, R. F. and Hunter, J. C., "Handbook of batteries and Fuel cells", McGraw-Hill, Inc. New York(1995).

Table 1. Composition of atomized zinc powder

Zn	ZnO	Bi	In	Pb	Cu	Cd	Fe
99.80	0.06	0.026	0.110	0.002	0.0001	0.0001	0.0002



Fig. 1 SEM photograph of produced zinc powder

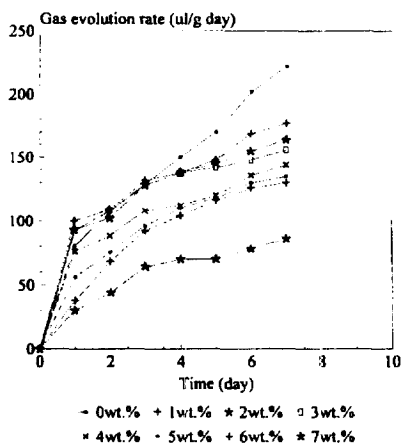


Fig. 2 Gassing test of zinc powder with various ZnO concentrations

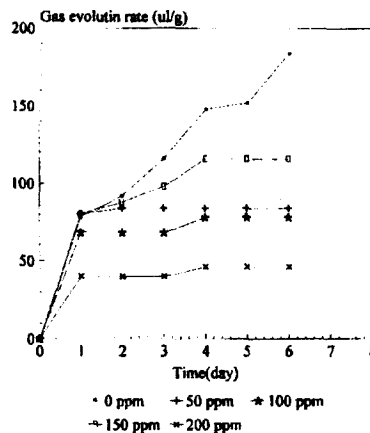


Fig. 3 The effect of anionic phosphate esters on zinc corrosion