

Zn/ZnSO₄/MnO₂ 2차전지의 용량감소 원인 규명

김 사 훈, 오 승 모

서울대학교 공업화학과

Zn/ZMn ZnSO₄(aq)/MnO₂ 2차전지에서 용량 감소가 초기 수 cycle내에 급격하게 진행되는데, ICP와 XRD 등의 분석을 통해서 Mn의 dissolution과 basic zinc sulfate(BZS, ZnSO₄·3Zn(OH)₂·nH₂O)의 형성때문임을 밝혀내었다. 따라서 Mn의 용해와 BZS의 생성을 억제하는 방법을 통해 용량 감소를 줄이고자 하였다.

Mn의 용해는 결정구조와 표면적 등에 따라 정도의 차이만 있을 뿐 대부분의 MnO₂에서 공통적으로 나타났으며, 단순히 전해질의 pH를 조절하는 방법으로는 Mn의 용해를 촉진시키거나 BZS의 생성을 유도하여 용량의 감소가 더욱 심하게 일어났다. 즉 이 전지의 용량 감소의 원인이 양극 또는 음극에 있는 것이 아니라 전해질의 본래의 성질에 기인한다는 사실을 말해주고 있다.

그 해결을 위한 한가지 방법으로서 전해질의 양을 줄이거나 Mn²⁺를 첨가함으로써 용량의 감소를 상당히 억제할 수 있었다. 전해질에 Mn²⁺를 첨가하는 방법은 Mn의 용해와 BZS의 형성을 동시에 억제하는 효과가 있었다.

전해질에 첨가되는 Mn²⁺의 농도가 0.5M까지 늘어날수록 용량의 감소가 억제되었으며, 오히려 용량이 증가하여 이론치를 초과하는 큰 용량을 나타내기도 하였다. 이것은 전해질에 첨가한 Mn²⁺의 산화에 의해 새로운 MnO₂가 형성되기 때문인 것임을 알 수 있었다. Mn²⁺의 산화는 전극에 존재하는 MnO₂의 촉매작용에 의해 이루어지며, MnO₂의 결정 또는 표면구조 등의 성질에 따라 Mn²⁺ 산화에 미치는 영향이 차이남을 알 수 있었다.

그러나 이렇게 Mn²⁺를 첨가함에도 불구하고 수십 cycle미만의 가역성만을 보여주었는데, 이것은 용량 감소에 또다른 원인이 존재한다는 사실을 말해주었다. 따라서 이 원인에 대하여 여러 각도로 조사하였다.