

## 폐망간전지에서 재활용된 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 수분 방출 방지 특성을 활용한 리튬-공기 전지 촉매 응용

한디은<sup>\*,†</sup> · 구현우<sup>\*,†</sup> · 장건우<sup>\*,†</sup> · 곽윤승\* · 오예림\* · 김희수<sup>\*\*,†</sup> · 최원호<sup>\*,†</sup>

\*전남대학교 석유화학소재공학과  
59631 여주시 삼동3길 19  
\*\*한국생산기술연구원 저탄소에너지그룹  
44413 울산광역시 중구 중가로 55

(2025년 1월 4일 접수, 2025년 2월 3일 수정본 접수, 2025년 2월 4일 채택)

## Recycled Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from Spent Manganese Batteries as Electrocatalysts for Lithium-Air Batteries with Water Release Prevention

Da Eun Han<sup>\*,†</sup>, Hyunwoo Koo<sup>\*,†</sup>, Gun Woo Jang<sup>\*,†</sup>, Yoon Seung Kwak\*, Ye Rim Oh\*,  
Hee Soo Kim<sup>\*\*,†</sup> and Won Ho Choi<sup>\*,†</sup>

*\*Department of Petrochemical Materials, Chonnam National University, 19 Samdong 3-gil, Yeosu-si, 59631, Korea*

*\*\*Low-Carbon Energy Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Ulsan-si, 44413, Korea*

(Received 4 January 2025; Received in revised from 3 February 2025; Accepted 4 February 2025)

### 요 약

폐망간 전지에서 추출한 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 리튬-공기 전지의 전기화학 촉매로 활용되어 안정적인 성능을 보였다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 안정적인 스피넬 구조를 형성하여 방전 과정에서 추가적인 수분 방출이 없으며, 이는 전극 부식 및 전해질 부반응을 방지하고 안정적인 사이클 성능을 제공한다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>에 비해 완만한 초기 충전 곡선을 보여주며, 이는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 분해하기 위한 전기 촉매 활성이 있음을 나타낸다. 또한, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 30사이클까지 안정적인 성능을 유지한 반면,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 18사이클 이후부터 불안정한 방전 용량을 보여준다. 이러한 결과는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 수분 방출을 소재 구조적으로 방지함으로써 전지의 불안정성을 최소화하고 경제성과 내구성을 겸비한 촉매로써 활용가능함을 보여준다. 더 나아가, 폐망간 전지의 효율적 재활용 및 리튬-공기 전지 실용화를 위한 새로운 기술적 가능성을 제시한다.

**Abstract** – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> extracted from spent manganese batteries demonstrated stable performance as an electrocatalyst for lithium-air batteries. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> forms a stable spinel structure that prevents additional water release during the discharge process, effectively mitigating electrode corrosion and electrolyte side reactions while ensuring reliable cycling performance. Compared to  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exhibits a gentler initial charging curve, suggesting superior electrocatalytic activity for Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. Furthermore, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> maintained consistent performance for 30 cycles, whereas  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> showed significant discharge instability after 18 cycles. These findings underscore that Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prevents water release through its intrinsic structural stability, reducing operational instability while providing both cost-effective and durable catalytic performance. Moreover, this study highlights the feasibility of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an electrocatalyst for the efficient recycling of spent manganese batteries and its real-world application in lithium-air batteries.

Key words: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, Manganese battery, Recycling, Lithium-air battery

### 1. 서 론

최근 휴대용 전자기기 시장의 급성장으로 인해 망간 전지의 사용량이 급증하면서 사용 후 버려지는 일차전지 폐기물의 문제가 점차

심각해지고 있다. 이러한 폐기물의 누적은 환경 오염을 초래할 뿐 아니라, 희소 자원의 낭비로 이어져 경제적 손실로 이어지고 있다. 특히, 망간 전지 폐기물은 가장 많이 버려지는 일차전지임에도 불구하고 2024년 국내 재활용 의무율은 33.8%에 불과하다[1]. 따라서, 망간 전지 폐기물의 재활용 비율을 향상하고 효율적인 처리가 가능한 기술 개발이 필요한 상황이다.

망간 전지는 주로 MnO<sub>2</sub>, 탄소봉, 아연 캔, 분리막, 전해질 수용액으로 구성되어 있으며[2], 이 중 MnO<sub>2</sub>는 전지 해체 시 비교적 쉽게 추출할 수 있어 재활용 가능성이 높다. 하지만, 방전 과정을 거치며

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

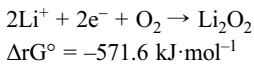
E-mail: wonhochoi@jnu.ac.kr

<sup>‡</sup>Those authors contributed equally.

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.

MnO<sub>2</sub>는 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>2+</sup>로 환원되면서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화가 일어나고, 이 과정에서 수분(H<sub>2</sub>O)이 방출된다. 이러한 수분 방출은 전지의 내부 전해질 누출[3], 부풀어오름[4], 부식[5] 등을 야기하여 전지의 안정성을 크게 저하시키는 문제가 있기 때문에 전지 내부가 수분에 노출되는 것을 방지하는 것이 중요하다[6]. 반면, 완전히 방전된 망간 전지의 활물질은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상으로 존재하며 더 이상 수분 방출 가능성이 없다. 또한 폐망간전지에서 복잡한 추출 단계 없이 간단히 회수할 수 있기 때문에 전극 제조 비용측면에서 경제성을 확보할 수 있어 새로운 응용 분야를 통해 재활용될 가능성이 높다.

본 연구는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산소 환원 반응(Oxygen reduction reaction, ORR)[7,8]과 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER)[9]에서의 전기화학적 활성과 구조적 안정성에 주목하였다. 이에 따라 폐망간 전지에서 추출한 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 차세대 이차전지로 주목받고 있는 리튬-공기 전지의 전기 촉매로 활용하고자한다. 리튬-공기 전지는 음극재로는 리튬을, 양극재로는 공기 중의 산소를 사용하는 전지로, 방전 과정에서 리튬 이온과 산소가 반응하여 리튬 과산화물(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)을 형성한다. 아래의 반응식을 통해 리튬 과산화물 형성이 자발적 반응이며, 열역학적으로 매우 안정하여 분해하는데 높은 활성화 에너지를 필요로 함을 알 수 있다[10].



높은 활성화 에너지는 리튬-공기 전지의 낮은 수명을 초래하며, 이를 낮추기 위해 전기 촉매를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[11-13]. 대부분 백금이나 산화 이리듐과 같은 고가의 촉매를 사용하는데, 이러한 소재는 리튬-공기 전지의 상용화를 저해하는 주요 요인 중 하나이다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 백금이나 산화 이리듐과 같은 고가 촉매 대비 경제적인 뿐만 아니라, 구조적 안정성과 전기화학적 내구성이 우수하여 폐망간전지의 새로운 재활용 기술이 될 수 있을 것으로 보인다.

## 2. 실험

### 2-1. 망간 전지 분해 및 망간 산화물 분말 추출

백셀사 망간 전지를 선정하여 Ar으로 채워진 글러브박스에서 물리적으로 분해한 후, 내부에서 망간 산화물(MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)이 포함된 분말을 추출했다. 폐망간 전지는 실험실에서 충방전기(WBCS3000L32 instrument, Won-A-Tech)를 사용해 100 mA의 전류밀도로 3일간 방전시켜 사용했다. 추출된 분말은 아세톤에 담겨 초음파 분산기로 10분간 분산한 뒤, 원심분리기를 사용해 총 3회 세척했다. 아세톤에 의한 망간 용출 가능성을 최소화하기 위해 25 °C 이하의 물에서 10분이 내로 세척했으며, 세척 후 아세톤이 육안으로 확인 가능한 색변화를 보이지 않아 망간이 용출 되지 않았거나 극소량만 용출되었을 것으로 판단했다. 세척 후에는 120 °C로 미리 예열된 진공 오븐에서 24시간동안 건조해 세척된 분말을 확보했다.

### 2-2. 슬러리 제조

슬러리 제조를 위해 망간산화물(MnO<sub>2</sub> 또는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Super P: PVDF의 비율을 7:2:1로 설정하였다. 이 조합의 슬러리에 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)를 추가하여 혼합한 후, 초음파 분산기를 사용하여 10분간 분산시켰다. 이후, 교반기를 통해 충분히 혼합하고

막자사발에 옮겨 입자를 곱게 갈아 슬러리를 제조했다.

### 2-3. 전극 제조

전극 제조를 위해 current collector로 Nickel Foam (NF)을 10 mm로 절단해 사용하고 분리막으로 glass fiber filter (Whatman, GF/D)를 각각 10 mm와 19 mm로 절단해 준비했다. 에어 스프레이건을 사용하여 NF의 전면에 슬러리를 약 평균 1.1 mg·cm<sup>-2</sup> 만큼 균일하게 도포한 후, 120 °C로 미리 예열된 진공 오븐에서 24시간동안 건조해 전극을 제조했다. 최종 활물질을 추출했다. 리튬 금 속은 14 mm로 절단해 사용했다.

### 2-4. 전해질 제조

전해질로는 1 M LiTFSI (Tetrafluoroborate Lithium)-TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether)를 사용했다. TEGDME는 사용전, 4Å molecular sieve를 일주일간 담귀 수분을 제거한뒤 사용했다. Ar이 채워진 글러브박스에서 TEGDME에 LiTFSI 2.871 g을 용해하여 총 10 ml의 전해질을 제조했다.

### 2-5. Li-O<sub>2</sub> 전지 평가

제조된 두 전극, 분리막과 전해질을 사용해 CR-2023타입 Coin Cell을 Ar이 채워진 글러브박스에서 조립했다. 조립된 Coin Cell은 충방전기(WBCS3000L32 instrument, Won-A-Tech)를 사용해 성능을 평가했다. 전지 성능 평가 중 대기로부터 수분노출 및 다른 종류 가스 유입을 방지하기 위해 밀폐된 형태의 반응기를 사용했고 산소 가스 용기 출구에 수분제거필터(SPure™ Inline Gas Filter 240cc)를 사용했다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 방전 전 망간전지에서 추출한 분말과 완전방전후 추출한 분말의 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 보여준다. 방전 전 분말의 XRD 주요 패턴은 γ-MnO<sub>2</sub>의 XRD 패턴과 일치하며 일부 저각 영역에서 나타나는 추가적인 피크는 α-MnO<sub>2</sub>의 XRD 패턴과 일치한다. 이는 방전 전 망간 전지의 활물질이 γ-MnO<sub>2</sub>를 주 상으로 가지며 소량의 α-MnO<sub>2</sub>가 함께 존재함을 의미한다. 따라서, 주 상인 γ-MnO<sub>2</sub>를 대표적으로 표기했다[4]. 한편, 폐망간전지에서 추출한 분

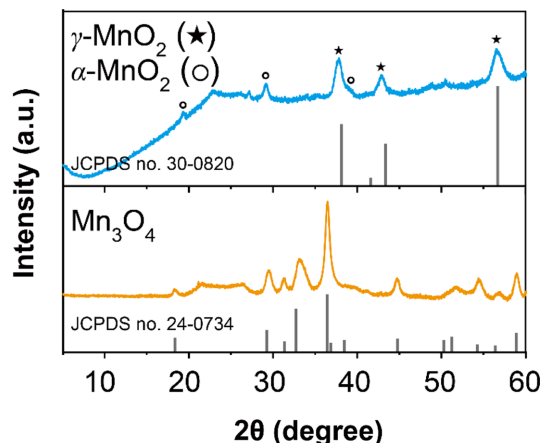
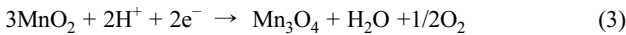
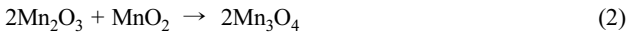
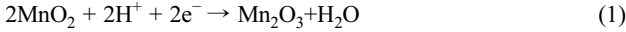


Fig. 1. XRD Patterns of γ-MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

말의 XRD 패턴은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 XRD 패턴과 일치하며 γ-MnO<sub>2</sub>의 XRD 패턴이 나타나지 않는 것을 보아 대부분의 γ-MnO<sub>2</sub>가 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화했음을 시사한다. γ-MnO<sub>2</sub>는 α-MnO<sub>2</sub> 또는 β-MnO<sub>2</sub>와 비교해 높은 전기화학적 활성을 갖고 있어 방전 과정에서 전자를 받아 비교적 쉽게 구조적 상 변화를 겪는다[14]. 이러한 특성은 γ-MnO<sub>2</sub>가 방전 과정에서 아래와 같이 전자를 받아 환원되어 다음과 같은 반응을 통해 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화되었음을 암시한다[15].



먼저, γ-MnO<sub>2</sub>의 Mn<sup>4+</sup>가 전자를 받아 Mn<sup>3+</sup>로 환원되며, 이 과정에서 물(H<sub>2</sub>O)이 생성된다(1). 이로 인해 γ-MnO<sub>2</sub>의 구조적 불안정성이 증가하고, 재배열을 통해 중간 생성물인 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상변화가 일어난다. 두 번째 단계에서는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>가 반응하여 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화가 진행된다(2). 이 반응에서는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 일부 Mn<sup>3+</sup>가 Mn<sup>2+</sup>로 환원되며, 이를 통해 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 interstitial site 중 Mn<sup>3+</sup>가 정팔면체, Mn<sup>2+</sup>가 정사면체 자리에 위치한 안정적인 스피넬 구조를 형성한다[16]. 스피넬 구조의 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 Jahn-Teller 효과로 인해 z축 방향으로 늘어난 독특한 구조를 가지며, Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>3+</sup>가 혼재된 상태에서 안정성을 유지한다. Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>3+</sup>의 존재는 3차원 네트워크를 통해 전자 전도성과 이온 전도성을 동시에 제공해 [9] MnO<sub>2</sub>와는 다른 촉매 특성이 발휘되며 높은 내구성과 활성을 보인다.

Fig. 2는 Scanning Electron Microscopy (SEM)과 High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) 이미지로 γ-MnO<sub>2</sub>에서

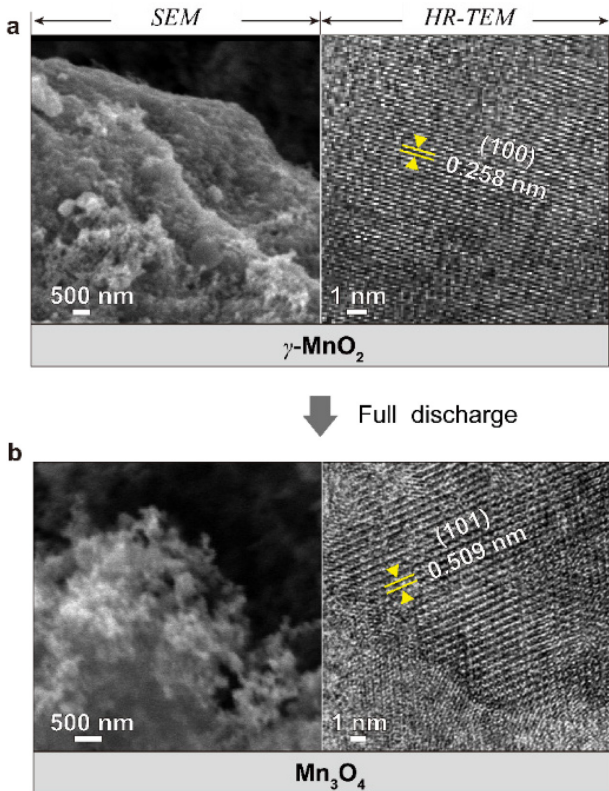


Fig. 2. SEM and HR-TEM images of γ-MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

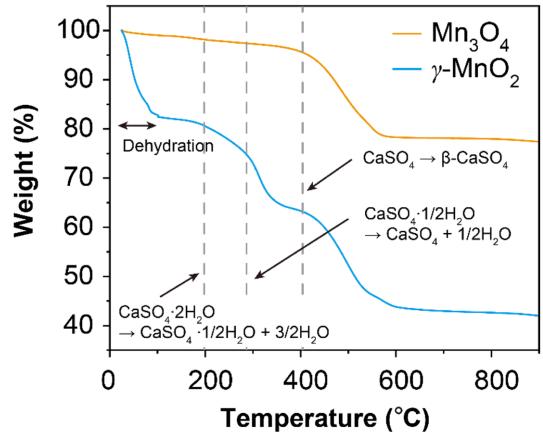


Fig. 3. TGA curves of γ-MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화 결과를 보여준다. γ-MnO<sub>2</sub>의 SEM 이미지는 상대적으로 균일하고 매끄러운 표면 구조를 보여준다. 반면, 방전 후의 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 SEM 이미지는 비교적 불균일하고 거칠어진 표면 구조를 보인다. HR-TEM 이미지는 더 명확한 상변화가 일어났음을 증명한다. γ-MnO<sub>2</sub>의 HRTEM 이미지에서 0.258 nm의 d-spacing이 측정되었으며, 이는 XRD 분석에서 37.24°에 나타나는 (100) 결정면과 일치한다. 이 결과는 γ-MnO<sub>2</sub>가 높은 결정성을 가지며 잘 정렬된 구조를 가지고 있음을 입증한다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 HR-TEM 이미지는 0.509 nm의 d-spacing을 보이며 이는 XRD 패턴에서 18.04°에서 나타나는 (101)결정면과 일치한다. XRD 패턴, SEM 이미지, HR-TEM에서 관찰한 d-spacing 값을 종합하면 γ-MnO<sub>2</sub>는 방전과정중 구조적 재배열을 통해 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화함을 재확인할 수 있다.

Fig. 3의 Thermogravimetric analysis (TGA)분석을 통해 추출한 γ-MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말의 주요 성분을 확인했다. 0 °C~100 °C 부근에서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 질량 감소가 미미한 반면, γ-MnO<sub>2</sub>는 100 °C 근처에서 급격한 질량 감소를 보인다. 이 질량 감소는 분말 표면에 물리적으로 흡착되어 있던 물 분자의 탈착에 의한 것으로 추정된다. 100 °C~300 °C 구간에서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 비교적 안정적으로 질량을 유지하는 반면, γ-MnO<sub>2</sub>는 두 단계에 걸쳐 질량이 급격히 감소한다. 이는 추출한 분말에 섞여있는 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 탈수 반응으로, 약 340 °C 부근에서 무수화된 CaSO<sub>4</sub>가 형성된다[17]. 즉, 망간 전지에서 추출된 γ-MnO<sub>2</sub>가 포함된 분말에는 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가 포함되어 있음을 알 수 있다. CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O는 전기전도성이 낮아 전극 저항 증가의 잠재적 원인이 될 수 있어 일반적으로 전기화학적 응용분야에 적합하지 않지만, 망간 전지에서는 방전 과정 중에 발생하는 수분을 흡수해 전극을 안정화하는 역할을 한다. 세 번째 구간인 400 °C 부근에서는 CaSO<sub>4</sub>가 점차 β-CaSO<sub>4</sub>로 안정화되는 전환 과정이 시작된다[17]. 이후, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 γ-MnO<sub>2</sub> 모두 질량 감소 없이 안정화되는 경향을 보면 γ-MnO<sub>2</sub> 또는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 자체의 구조적 변화는 없는 것으로 보인다. TGA 결과를 종합하면, γ-MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 모두 열적으로 안정성을 가지지만, γ-MnO<sub>2</sub>에서 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 탈수 반응이 발생하며 물리적으로 붙어있는 수분을 제외하면 γ-MnO<sub>2</sub>이 포함 추출된 분말 내에 약 15%의 수분을 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 전기화학적 방전 과정에서 γ-MnO<sub>2</sub>가 상당한 양의 H<sub>2</sub>O를 방출할 수 있음을 시사한다. 반면, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 방전 과정 중 CaSO<sub>4</sub>가 이미 무수화된 상태로 존재하여, 전기화학적 반응 중 추가적인 수분 방출 가능성이 없

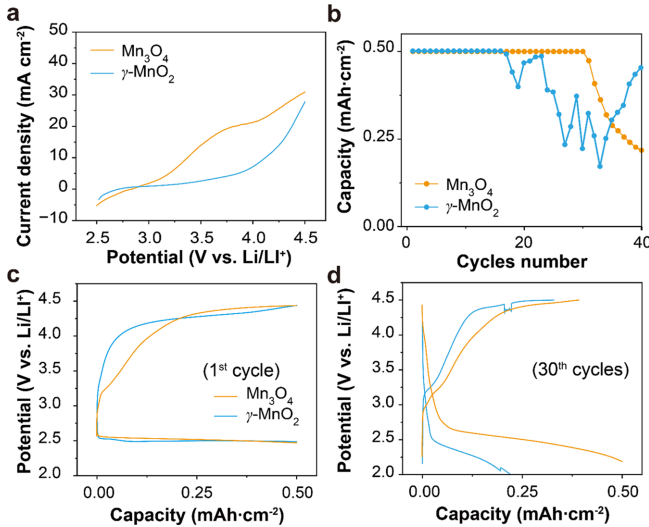


Fig. 4. (a) LSV curves, (b) cyclability plot, and (c, d) areal charging-discharging curves of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

음을 확인할 수 있다. 추출된  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 각각 분말은 약 20%의 CaSO<sub>4</sub>를 포함하고 있음을 알 수 있고 특히  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>의 경우 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 형태로 포함하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 리튬-공기 전지의 충전/방전 및 사이클 성능을 보여준다. 리튬-공기 전지는 방전 시 ORR 반응을 통해 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 형성하지만, 분해를 위한 높은 전압은 전해질 및 전극 재료와의 부반응을 유발하여 전지의 안정성을 저하시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 OER 전기촉매로서의 가능성을 평가하고자 하며, Linear Sweep voltammetry (LSV) 실험은 10 mV/s 속도로 측정했으며 충전/방전 및 사이클 실험은 100 mA·cm<sup>-2</sup> 전류 밀도에서 0.50 mAh·cm<sup>-2</sup> 용량 제한을 설정하여 진행했다.

Fig. 4a는  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 LSV곡선을 나타내며 ORR 및 OER 촉매 활성을 판단하기 위해 수행되었다. 산소를 공급하지 않은 상태에서는 두 LSV에서 반응이 일어나지 않아 평평한 형태를 보였으나 산소를 공급하면 3.0V이하 전압에서 환원 전류가 나타나는 것으로부터 ORR이 진행됨을 확인할 수 있다. 전압을 증가할 때 산화 전류 곡선은 Mn의 산화상태와 밀접한 관련이 있다.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 Mn<sup>4+</sup>가 더 높은 산화수를 갖지 못하고 4.0V 이상에서 OER에 대한 산화전류가 나타남을 확인할 수 있다. 반면, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 OER이 발생하기 전 Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>3+</sup>의 산화가 먼저 진행되며, 이로 인해 똑같은 형태의 곡선이 나타나고 이어서 OER이 발생하는 것으로 보인다.

Fig. 4b에서 사이클 성능 그래프는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 약 30사이클까지 일정한 용량을 유지하면서 안정적으로 작동하고, 이후에 용량이 점차 감소하기 시작함을 보여준다. 반면,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 18사이클 이후부터 33사이클까지 방전 용량이 크게 흔들리는 모습을 보이며 34사이클부터 40사이클까지 증가했다가 다시 감소하는 불안정한 충전-방전 특성을 보인다. 이 결과는 방전 과정에서  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>가 구조적 상변화를 겪으면서 H<sub>2</sub>O를 방출하기 때문에 방출된 H<sub>2</sub>O가 리튬 금속 부식 또는 전해질 부반응을 유발해 전극 표면에 불안정한 부산물을 형성하기 때문으로 판단된다. 이러한 부작용은 리튬-공기 전지에서 수분의 존재가 성능에 미치는 영향에 대한 기존 연구와도 일치한다. 예를 들어, 수분은 방전 생성물인 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해를 촉진할 수 있지만, 과도한 수분은 리튬 금속과 전해질의 부반응을 유발하여 전지

성능 저하를 가속화한다[18,19]. 또한, 높은 습도 환경에서는 리튬 금속 부식과 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 대신 LiOH와 같은 부산물이 형성되어 전지의 안정성과 수명을 크게 저하시킨다고 보고 되었다[19,20].  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>에서 방출된 수분은 이러한 메커니즘과 유사하게 작용하여 전지 내부 저항을 증가시키고 성능 저하를 야기할 가능성이 높다. 반면, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 이미 방전 과정 중에 안정된 스피넬 구조를 형성하고 있어, 더 이상 추가적인 수분 방출이 일어나지 않는다. 이는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 30사이클까지  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>보다 사이클 수명이 더 좋은 이유로 판단된다.

Fig. 4c에서  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 첫번째 충전에서 가파른 전압 상승을 나타내며 이는 OER촉매 성능이 낮음을 보여준다. 반면, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 약 0.25 mAh·cm<sup>-2</sup>까지 비교적 완만한 전압 증가를 보이며 이후  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 유사한 평탄한 충전 곡선 형태를 보여준다. 이는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 비교해 더 나은 OER 촉매 활성을 갖고있음을 시사한다.

Fig. 4d에서  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 30번째 충전 곡선은 유사한 형태임을 알 수 있다. 이는 방전과정을 통해  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>O를 방출하면서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화를 거쳤을 가능성을 제시한다. 방전 곡선을 보면  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>의 방전 용량은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 비해 약 절반 수준에 불과하다. 이 차이는 사이클 성능에서 확인된 것처럼 18사이클부터 33사이클까지 방전용량이 크게 흔들리는 경향과 일치하며,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>로부터 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 상변화하는 과정에서 방출된 H<sub>2</sub>O가 방전 용량에 큰 영향을 미친다는 것을 암시한다.

#### 4. 결 론

폐망간전지에서 추출한  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 리튬-공기 전지의 ORR/OER 전기촉매로 활용해 성능을 평가했다. 그 결과,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 방전 과정에서 구조적 상변화와 H<sub>2</sub>O 방출과 구조적 상변화가 발생하며, 이는 전극의 부식과 전해질의 부반응을 초래하여 18사이클 이후 불안정한 사이클 성능을 보였다. 반면, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 이미 방전과정에서 수분이 모두 방출된 구조로 추가적인 수분 방출이 일어나지 않았으며 이로인해 30사이클까지 일정한 방전 용량을 유지하며 안정적인 성능을 보였다. 결과적으로 폐망간전지로부터 추출된 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 백금과 같은 기존의 고가 촉매를 대체할 수 있는 경제적이고 안정적인 전기촉매로서의 가능성을 입증했고 자원 순환과 환경 보호 측면에서도 잠재력을 보여주었다.

#### 감 사

This research was supported by the H2KOREA funded by the Ministry of Education (2024 Hydrogen Industry-005, Innovative Human Resources Development Project for Hydrogen Industry), the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (RS-2021-NR062025), Chonnam National University (Grant number: 2024-0504), and the Regional Innovation Strategy (RIS) through NRF funded by the Ministry on Education (MOE) (2021RIS-002).

#### References

1. KBRA, [https://kbra.net/sub/sub03\\_04.ph](https://kbra.net/sub/sub03_04.ph).
2. Cao, M. and Li, M., "Development Status and Improvement Measures of Electrode Materials for Aqueous Zinc Ion Batter-

- ies," *J. Electrochem. Soc.*, **171**(5), 050543(2024).
3. Xiong, W.-S., Xia, Y., Jiang, Y., Qi, Y., Sun, W., He, D., Liu, Y. and Zhao, X.-Z., "Highly Conductive and Robust Three-Dimensional Host with Excellent Alkali Metal Infiltration Boosts Ultrastable Lithium and Sodium Metal Anodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(25), 21254-21261(2018).
  4. Feng, X., Ouyang, M., Liu, X., Lu, L., Xia, Y. and He, X., "Thermal Runaway Mechanism of Lithium Ion Battery for Electric Vehicles: A Review," *Energy Storage Mater.*, **10**(1), 246-267 (2018).
  5. Lee, J.-A., Kang, H., Kim, S., Lee, K., Byun, J. H., Kwon, E., Seo, S., Kwak, K., Ryu, K. H. and Choi, N.-S., "Unveiling Degradation Mechanisms of Anode-free Li-metal Batteries," *Energy Storage Mater.*, **73**(1), 103826-103826(2024).
  6. Hussain, S. K. and Bang, J. H., "Recent Progress in Co-Free, Ni-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **45**(1), 4-15(2024).
  7. Yatheendra, A., Narayanan A. M., Babu, J. S., Rajan, R. and Sandhyarani, N., "Synergistic Effect of Ag-Doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and AgCl Composite as a Regenerable and High-Performance Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction," *J. Mater. Chem. A*, **12**(36), 24318-24327(2024).
  8. Wu, Y. H., Mehta, H., Willinger, E., Yuwono, J. A., Kumar, P. V., Abdala, P. M., Wach, A., Kierzkowska, A., Donat, F., Kuznetsov, D. A. and Muller, C. R., "Altering Oxygen Binding by Redox-Inactive Metal Substitution to Control Catalytic Activity: Oxygen Reduction on Manganese Oxide Nanoparticles as a Model System," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **62**(8), e202217186-e202217186 (2023).
  9. Gowda, C. C., Mathur, A., Parui, A., Kumbhakar, P., Pandey, P., Sharma, S., Chandra, A., Singh, A. K., Halder, A. and Tiwary, C. S., "Understanding the Electrocatalysis OER and ORR Activity of Ultrathin Spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *J. Ind. Eng. Chem.*, **113**, 153-160(2022).
  10. Shu, C., Wang, J., Long, J., Liu, H.-K. and Dou, S.-X., "Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium-Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions," *Adv. Mater.*, **31**(15), 1804587-1804587(2019).
  11. Choi, W. H., Moon, B. C., Park, D. G., Choi, J. W., Kim, K.-H., Shin, J.-S., Kim, M. G., Choi, K. M. and Kang, J. K., "Autogenous Production and Stabilization of Highly Loaded Sub-Nanometric Particles within Multishell Hollow Metal-Organic Frameworks and Their Utilization for High Performance in Li-O<sub>2</sub> Batteries," *Adv. Sci.*, **7**(9), 2000283-2000283(2020).
  12. Kang, J.-H., Lee, J., Jung, J.-W., Park, J., Jang, T., Kim, H.-S., Nam, J. S., Lim, H., Yoon, K. R., Ryu, W.-H., Kim, I.-D. and Byon, H. R., "Lithium-Air Batteries: Air-Breathing Challenges and Perspective," *ACS Nano*, **14**(11), 14549-14549(2020).
  13. Dutta, A., Wong, R. A., Park, W., Yamanaka, K., Ohta, T., Jung, Y. and Byon, H. R., "Nanostructuring One-dimensional and Amorphous Lithium Peroxide for High Round-trip Efficiency in Lithium-oxygen Batteries," *Nat. Commun.*, **9**, 680(2018).
  14. Dong, Y., Li, K., Wang, G., Miao, H., Zhang, J. and Zhang, C., "Simple Hydrothermal Preparation of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and Phase Sensitivity in Catalytic Ozonation," *RSC Adv.*, **4**(74), 39167-39173 (2014).
  15. Jo, J. and Kim, J., "Recent Research Trend of Zinc-ion Secondary Battery Materials for Next Generation Batterie," *Ceramist*, **21**(4), 312-320(2018).
  16. Hessien, M. A., Khattab, R. M. and Sadek, H. E. H., "Synthesis and Characterization of ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel by New Chelation-Precipitation Method: Magnetic and Antimicrobial Properties," *J. Inorg. Organomet. Polym.*, (2024).
  17. Iwasaki, S. and Koga, N., "Thermal Dehydration of Calcium Sulfate Dihydrate: Physico-geometrical Kinetic Modeling and the Influence of Self-generated Water Vapor," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**(39), 22436-22450(2020).
  18. Li, F., Wu, S., Li, D., Zhang, T., He, P., Yamada, A. and Zhou, H., "The Water Catalysis at Oxygen Cathodes of Lithium-oxygen Cells," *Nat. Commun.*, **6**, 7843(2015).
  19. Wang, X., Cai, S., Zhu, D., Mu, S. and Chen, Y., "The Investigation of Water Vapor on the Li-O<sub>2</sub> Battery using a Solid-state Air Cathode," *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 2421-2429(2015).
  20. Kwabi, D. G., Batcho, T. P., Feng, S., Giordano, L., Thompson, C. V. and Shao-Horn, Y., "The Effect of Water on Discharge Product Growth and Chemistry in Li-O<sub>2</sub> Batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 24944-24953(2016).

#### Authors

**Da Eun Han:** Undergraduate Student, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, gksekdms0@gmail.com

**Hyunwoo Koo:** Undergraduate Student, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, ruky7272@gmail.com

**Gun Woo Jang:** Undergraduate Student, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, wkdrjsdn4920@gmail.com

**Ye Rim Oh:** Undergraduate Student, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, dhdPfla030304@gmail.com

**Yoon Seung Kwak:** Undergraduate Student, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, gwagun@jnu.ac.kr

**Hee Soo Kim:** Researcher, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Ulsan-si, 44413, Korea, catacylsm@kitech.re.kr

**Won Ho Choi:** Professor, Department of petrochemical materials, Chonnam National University, Yeosu-si, 59631, Korea, wonhochoi@jnu.ac.kr