

차세대 IT를 위한 금속-공기 이차전지 기술 전망

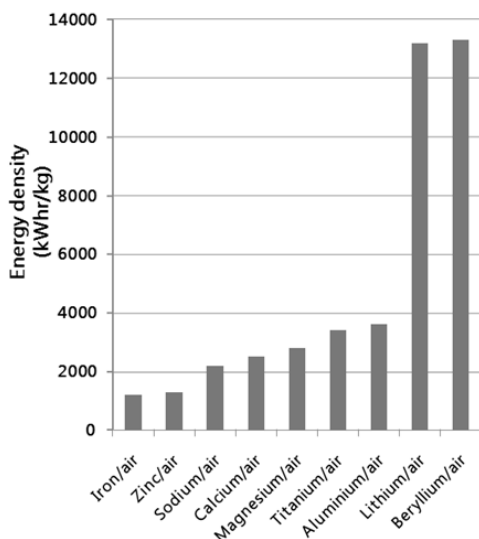
박경원 (송실대학교)

I. 서론

최근 3D, 스마트폰 등의 IT기술의 급속한 발전으로 인해 고용량 전지의 필요성이 대두되고 있다. 전지는 화학변화, 온도차, 빛 등의 작용으로 두 전극 사이에 나타나는 전위차에 의해 발생된 에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 주로 화학변화를 이용하는 화학전지가 전지를 대표하지만 그 밖에 열전쌍전지, 광전지, 원자력전지 등도 전지에 포함된다. 화학전지는 전해질과 그 전해질속에 담겨진 전위차가 서로 다른 두 금속 전극으로서 구성된다. 현재 대부분의 휴대용 기기에는 에너지 밀도가 가장 높은 리튬 이온 전지가 사용되어지고 있다. 하지만 현재 사용되고 있는 리튬 이온 전지는 기술적인 한계에 다다르고 있고, 더 높은 에너지 밀도를 갖는 전지의 개발이 요구되고 있다.

이로 인해 최근 금속-공기 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 금속-공기 이차전지는 이론적 에너지 밀도가 리튬이온 이차전지보다 훨씬 높다. 리튬이온 이차전지의 용량은 양극 및 음극 소재의 이론적 용량에 의해 제한을 받지만 금속-공기 이차전지는 양극으로 공기를 사용하기 때문에 에너지 밀도가 크게 높아진다. 양극으로는 산화력이 강한 산소를 이용하고 음극은 여러 가지 금속들 중에서 전압, 환원력, 가역성 등을 고려하여 리튬, 아연, 알루미늄 등이 사용된다.

금속-공기 전지의 이론적 용량은 리튬, 알루미늄, 아연에 대해 각각 3,842, 2,965, 815 mAh/g 이다. 리튬-공기 전지의 기전력은 산성용액에서 3.72 V, 염기성 용액에서 2.982 V 이다.



〈그림 1〉 금속-공기전지의 에너지밀도

II. 금속-공기전지의 태동

금속-공기 전지는 1868년 Leclanche가 MnO_2 /카본 공기극을 사용하여 세계 최초로 개발하였으며, Heise와 Schudmacher가 1932년에 이를 더 개선하였다. 이 전지의 구성은 아말감화된 아연을 음극으로 사용하고 양극으로는 카본 분말과 이산화망간의 혼합물을 사용하였다. 이들을 항아리에 넣은 다음, 전해액인 NH_4Cl 수용액을 붓고 전지를 제작하였다. 전지를 사용하는 과정 중에 Leclanche는 전해액이 항아리의 절반가량 채워져 양극의 윗부분이 습한 상태로 유지되었을 때가 전해액으로 완전히 잠겼을 때보다 전지의 성능이 우수하다는 사실을 발견했다. 이는 대기가 양극에 어떠한 영향을 미친다는 것을 의미하였으며, 이와 같은 현상으로부터 Leclanche는 무의식적으로 공기-아연전지를 발명하였

다. 또한, Maiche는 Leclanche가 만든 전지에 이산화망간을 제거하고 Pt를 카본 분말에 첨가함으로써 최초로 순수한 공기-아연 전지를 발명하였다. 1932년 Heise은 최초로 알칼리 전해액을 사용한 공기-아연전지를 제작하였는데 paraffin wax를 다공성 공기전극의 탄소분말에 소량 코팅시켜 전해액이 공기전극을 완전히 적셔 버리는, 범람현상을 어느 정도 방지할 수 있었다. 이런 형태의 전지가 미국의 Union Carbide Company 에 의해서 상품화 되었고 이 전지의 공기전극은 외부의 공기가 전극으로 유입될 때 제약을 받아 상대적으로 낮은 방전전류에서만 성능을 발휘할 수 있었다.

1950년경에 미국의 National Carbon Company는 보청기 전원용 소형 공기-아연 전지를 개발하여 상품화했다. 이 전지의 전해액은 고정화된 상태로 사용되었으며 vinyl plastic case로 조립되었고 air hole은 접착성 tape로 밀봉하여 사용할 때에 제거하도록 고안되었다. 용량은 400 mAh로 상품화된 최초의 공기-아연 전지로 기록되었다.

1950년대 말, 연료전지의 개발에 힘입어 많은 연구 개발이 1960년 이후에 알칼리 전해액 전지용 공기전극의 구조에 집중되었다. 이런 결과로 고전류 밀도를 갖는 공기전극이 개발되어 1965년 이후에 알칼리 전해액 전지용 공기전극의 구조에 집중되었다. 이런 결과로 고전류 밀도를 갖는 공기전극이 개발되어 1965년 경부터 공기-금속 전지 특히, 공기-아연전지에 응용되기 시작 하여 1960년대 후반부터 공기-아연 전지에 관심이 집중되었으며 고전류 측면에서는 아직도 상업적인 규모로 생산되기에는 어려움이 많았고 일부 군사목적으로 이용되었다.

공기-아연전지는 기술적으로 발전을 거듭하여 고성능 공기전극의 개발로 음극 아연분말을 교환하는 2차 공기아연 전지가 개발되었으며 이는 소형 컴퓨터 및 전기자동차에 까지 응용되고 있다. 또한 고에너지 밀도를 가진 버튼형 공기-아연전지가 1987년 일본의 Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.에서 상품화 하였으며 현재는 일본을 비롯한 미국, 유럽 등에서 소형 공기-아연전지가 생산 판매되고 있다. Leclanche가 만든 전지가 시초가 되어 오늘날에는 고성능 각종 전지가 상품화 되었고 각종 휴대용 전자 통신기기와 전기자동차용 2차 전지를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

에너지 밀도가 가장 높은 리튬-금속 이차전지는 1996년 K.M. Abraham에 의해 보고되었으며, 2005년 이후부터 이에 대한 연구개발이 활발해졌으나 리튬이온 이차전지와 비교하면 아직까지 연구 초창기라고 할 수 있다.

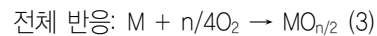
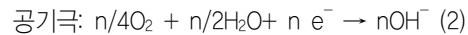
현재 리튬-공기 전지는 초기 연구단계이며, 지금까지 보고된 가장 높은 비에너지 용량은 2010년 Zhang이 보고한 362 kW/kg, 빈전력은 0.46mW/g이다. 리튬-공기 전지는 상

용 리튬이온 전지의 비에너지 용량 200 kW/kg, 빈전력 42mW/g에 비해 매우 높은 에너지 밀도를 갖는다. 하지만 아직 300회 정도의 충방전 후 성능이 25% 가량 감소하게 된다.

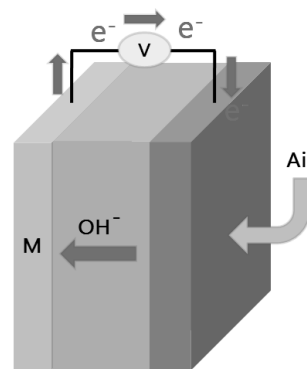
III. 금속-공기 전지의 작동원리

금속-공기 전지는 금속연료극과 산소 공기극 으로 구성되어 있다. 아연-공기 전지는 상용화된 금속-공기 연료전지들 중의 하나이다. 금속-공기 전지는 연료 충전 방식에 따라서 비충전식과 충전식으로 구분하며, 전형적인 금속-공기전지 구조는 <그림 2>와 같다.

일반적인 금속-공기 전지는 알칼리 전해질, 교환 가능한 연료극, 비귀금속 촉매로 구성된 공기극 그리고 고분자 분리막으로 구성되어 있다. 금속 공기전지에서는 다음과 같은 반응이 일어나며,



금속과 공기를 전지에 공급하고 금속산화물이 전해질 내에서 생성된다. 전체 반응에서 알 수 있듯이 전지에서 소모된 물질은 금속과 산소뿐이며 산소는 공기로부터 전지내부로 유입되기 때문에 이론적으로는 무한정 공급이 가능 하므로 실질적으로 소모되는 물질은 금속뿐이다.



<그림 2> 전형적인 금속-공기전지의 구조

IV. 금속-공기전지의 구성

1. 환원극(양극)

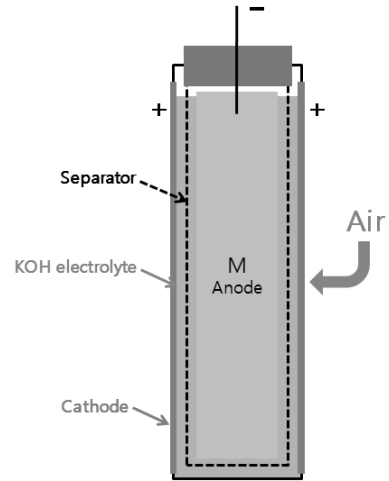
금속-공기전지에서 외부로부터 유입된 산소는 공기전극

에서 전기화학적으로 환원되기에 앞서 몇 단계의 이동과정을 거치게 된다. 유입된 산소는 양극단자의 air hole과 확산지를 거쳐 소수성 막을 통과한 후 확산과 대류에 의해서 기체 상태로 공기전극의 세공으로 이동하게 된다. 이와 같은 경로를 거쳐 전해액에 용해된 산소는 전해액내에서 확산에 의해 전극 활성물질로 이동하게 되며 전극반응은 혼합된 촉매에 의해서 촉진된다. 따라서 공기전극에서의 이상적인 전기화학적 산소 환원반응은 일반적으로 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

전해액에서 산소의 용해도와 공기전극반응은 금속-공기 전지의 전기화학적 반응을 지배한다. 공기전극의 거동은 이와 관련된 산업 분야와 연료전지의 응용에 관련되어 넓은 각도에서 보고되어왔다. 공기전극에서 전극반응은 전극물질과 함께 사용된 촉매에 의해 좌우되지만, 일반적으로 음극의 금속산화반응에 비하면 그 속도는 매우 느린 편이다. 또한, 공기전극에서 기체 상태의 산소이동은 액체 내에서 보다 매우 빠르므로 기체 상태에서 물질 전달 저항은 액체 상태에 비하여 무시할 수 있으며 KOH수용액 내에서 산소의 용해도는 매우 낮고 KOH농도가 높을수록 용해도는 훨씬 더 작게 된다. 결과적으로, 공기전극에서 농도분극에 의한 심각한 전압강하 현상이 초래될 수 있다.

공기전극은 음극에 비해 두께가 상대적으로 얇고 실제 반응은 훨씬 더 얇은 곳에서 일어난다. 그러므로 공기전극은 커다란 비표면적을 가진 평평한 판상으로 생각할 수 있다. 공기전극은 binder인 소수성 PTFE와 비표면적이 큰 활성탄, 그리고 산소환원촉매의 혼합물로 구성되어 있다. 공기전극에서 PTFE 혼합비가 너무 적으면 공기전극을 제조하는데 성형성이 떨어지며 전해액이 공기전극의 세공을 가득 채우는 범람현상이 나타나게 된다. 이런 결과로서 산소가 액체인 전해액 내를 확산하는 거리가 길어짐에 따라 확산속도가 늦어지고 전지의 전압이 낮아지는 현상과 함께 전지의 수명이 급격히 감소하게 된다. 반대로 PTFE 혼합비가 너무 높으면 공기전극의 전도성이 낮아지고 전해액과 산소가 접촉하여 반응할 수 있는 면적이 적어지게 된다. 그러므로 공기극 내에서 PTFE 함량은 공기전극의 성능과 직접적인 관계를 가지고 있다. 또한, 활성탄과 산소 환원 촉매의 종류에 따라 전지의 전압 및 성능을 결정하는 요인이며 최적의 전지 설계를 위해서 전기전도성 물질인 카본블랙의 최적함량을 도출해야한다.

〈그림 3〉은 기계적인 충전방법을 이용한 금속-공기 전지의 모식도이다. 금속전극을 환원극이 감싸는 구조로서 공기극의 면적을 증가시킬 수 있다. 또한 기계적으로 충전할 수 있다. 사용된 전지는 금속판을 들어내고 새로운 금속전극으로 교환하게되면 빠른 속도로 충전할 수 있는 장점이 있다.



〈그림 3〉 기계적인 충전방법을 이용한 금속-공기전지의 모식도

2. 산화극(음극)

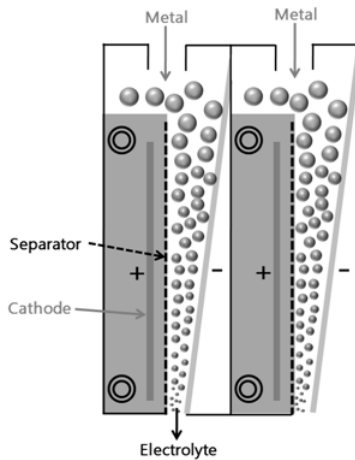
금속-공기전지에서 음극은 표면적이 큰 아연분말과 binder 및 전해액인 KOH수용액으로 이루어져 있으며 젤 상태로 존재한다. 전해액을 선택할 때 고려해야할 인자로서는 금속의 높은 이용률, 금속과 공기전극의 분극, 전도도, 어는점, 증기압 등을 들 수 있다. 이러한 대부분의 조건을 만족시키는 것이 KOH수용액과 같은 알칼리 용액이며, KOH수용액에서 증기압은 용액의 농도와 온도에 의존한다.

알칼리 용액에서 금속산화물은 여러 종류의 착물 형태로 존재하기 때문에 용해도는 비교적 높고 착물의 형태는 $M(OH)_n$ 등이며 전해액에서의 농도가 반응을 지배한다고 알려져 있다. 금속이 전해액에 용해된다면 금속 착이온이나 산화물 형태로 존재하게 되며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

만약 금속이 염의 상태로 침전되지 않고 전해액 내에서 착이온의 상태로 존재한다면 전지가 방전됨에 따라 OH^- 이온은 금속에 고갈된다. 반면에 포화된 착이온은 산화물과 OH^- 로 분해된다면 전지의 방전반응은 지속되며 생성된 산화물이 금속에 부동태 피막을 형성함에 따라 전지의 전압은 급격하게 낮아지기 쉽다.

초기의 금속-공기전지는 음극으로는 금속판을 사용하였는데 이는 방전 중에 생성되는 산화아연이 아연의 표면에 침적되어 부동태 피막을 형성하고 방전반응을 지체시키는 결과를 초래했다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 표면적이 큰 아연분말을 사용하게 되었지만 이는 자기방전이 크다는 단점을 안게 되었으며 아말감화된 아연분말을 사용함으로써 자기방전을 최소화 할 수 있었다.

금속-공기전지의 자기방전의 한 형태인 아연의 직접적인 산화속도는 산소가 공기전극과 분리막 및 전해액을 통과하여



〈그림 4〉 연속 흐름형 금속-공기전지의 모식도

금속표면으로 확산되는 속도에 좌우된다. 금속의 직접적인 산화속도는 매우 느리지만 전지가 저습 분위기에서 방전될 때 아연 분말 표면에서 전해액막이 불완전할 경우에는 매우 빠를 수 있다. 보고에 의하면 seal tape 부착상태에서 아연의 직접산화반응으로 인한 용량 손실은 1.3%/년 이고 아연의 부식반응으로 인한 전지의 용량손실은 0.8%/년이며 자기방전으로 인한 전체 용량손실은 2.1%/년 이라고 알려져 있다.

금속의 부식반응은 전해액의 수분을 소모하여 전지의 용량손실을 가져오며 수소 가스가 발생하기 때문에 'leak'의 위험이 존재한다. 이러한 수소가스의 발생속도는 아연분말에 수은 아말감처리를 함으로서 조절할 수 있다. 그러나, 수은의 첨가는 전지의 비용을 상승시키고 상대적으로 아연 충전량이 감소되어 전지의 용량을 감소시키는 결과를 초래한다. 뿐만 아니라 환경오염 문제를 발생시켜 최근에는 고분자 물질로 수은을 대체하는 기술이 개발되고 있다.

음극을 제조할 때 아연분말의 형상과 전해액의 농도 및 binder와 균형을 맞추는 것이 중요하다. 이런 문제는 양극의 형상과 방전전류, 그리고 대기의 상태에 따라 서로 상관관계를 갖고 있다.

〈그림 4〉는 연속 흐름형 금속-공기 전지의 모식도이다. 금속은 산화되면서 착이온을 형성하여 전해질에 용해되면서 금속이 작아지게 된다. 하지만 전해질을 계속 공급해 줘야 하기 때문에 에너지 밀도가 떨어지는 단점이 있다.

3. 전해질

전해질은 크게 수계전해질과 비수계 전해질로 나눌 수 있다. 이로 인해 전기화학반응은 완전히 달라진다. 탄소의 젖음을 막기 위해서는 전해질이 높은 극성을 갖는 것이 좋고, 이 경우 전해질의 넘침을 억제하여 성능향상이 가능하다. 비수계 전해질에서는 산소의 용해도 및 확산계수가 중요함을 알

수 있다. 이를 최적화하기 위해서는 적절한 혼합용매, 적절한 염, 탄소 젖음을 최적화 할 수 있는 최적 전해질 사용량에 대한 연구가 필요하다.

산화극은 리튬금속을 사용하며 dendrite형 리튬 금속의 형성으로 인해 두 전극 사이의 누전이 되기도 한다. 이를 막기 위해서는 산화극과 액체 전해질을 분리하는 것이 필요하며, 또한 산화극으로의 물과 산소의 접근을 막는 것이 중요하다.

이온성 액체와 같은 소수성 액체전해질의 사용은 전해질의 휘발을 막고, 산화극에서의 가수분해를 억제하여 성능 향상을 가져온다. 고체 고분자 전해질의 사용도 연구되었으나, 산화극으로의 물의 이동만 막고, 산소의 이동을 막지 못하여 사이클 특성의 향상이 보이지 않았다.

전해질은 환원극으로의 산소공급을 촉진하면서, 동시에 산화극으로의 산소공급은 억제하여야 한다. 이를 위해서 적절한 Li^+ 전도도를 가지면서, 산소와 물의 투과를 억제하는 막을 산화극에 붙인 후, 이에 적절한 수계, 비수계 액체 전해질을 적용해야한다.

수계전해질은 리튬산화물의 용해도가 높고 환원극에서의 전극 넘침이 적은 장점이 있다. 복합 전해질로 LISICON은 염기성 용액에서 불안정하고, 리튬과의 반응성이 있는 약점이 있다. 전해질을 산성으로 사용하여도 시간의 경과에 따라 염기성으로 변하므로, 이를 막기위해서 중성 전해질을 적절한 총반전 조건을 사용하거나, 완충 용액을 사용한다. 산성 전해질의 사용은 고가의 귀금속 촉매를 필요로 하므로 의미가 없다. LISICON을 적용하기 위한 많은 시도가 이루어졌으며, 리튬과 LISICON사이에 완충층을 형성하는 시도가 되고 있다.

V. 개발현황 및 전망

Mei대학과 Kyushu대학 및 St. Andrews 대학에서 리튬-공기 전지에 대한 연구가 활발하다.

IBM은 리튬이온 이차전지 이후를 위해 리튬-공기 이차전지를 개발할 것이라고 발표하였다. 또한 NTT그룹은 공기극의 재료 특성, 특히 비표면적과 전극 촉매에 관한 연구를 활발하게 수행하고 있다.

전극 촉매로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ (LSFM)을 사용하면 1,000 mAh/g의 높은 방전용량이 가능하고 사이클 특성이 향상되는 것으로 보고하고 있다. 단일 전해질의 리튬-공기 이차전지의 개발은 연구 역사가 짧아 아직까지는 전극에서 반응 메커니즘 등에 대해 규명해야 할 과제들이 많이 남아있다. 유기 전해액을 사용하기 때문에 그동안 축적되어온 전극 제작법과 전극 촉매기술을 그대로 사용할 수 있을지도 확실하지 않다. 가연성이 있는 유기 전해액 대신에 더 안전한 이온

성액체나 폴리머 전해질의 개발이 필요하다. 리튬 금속을 사용하는 음극에서는 안전성과 dendrite성장 등의 과제가 남아 있어 보호막 개발이나 리튬이온의 삽입-탈리가 더 안정하게 진행될 수 있는 음극 대체 소재의 개발도 필요하다.

다중 전해질에서는 고체 전해질 장벽 등에서 부식에 대한 연구가 필요하며, 또한 장기적인 안전성에 대하여도 더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

특히 리튬-공기 전지는 이론상 높은 에너지 용량을 가지지만 실용화를 위해서는 많은 장벽이 있다. 이를 해결하기 위해서는 리튬산화물 가역적으로 할 수 있는 환원극 촉매의 연구가 필요하고 산소와 Li^+ 이온의 이동도를 유지할 수 있는 환원극 구조의 설계, 높은 산소 이동도, 낮은 휘발도, 산화극으로의 물과 산소 이동 억제 기능을 가지는 전해질 개발 등이 필요하다. 리튬-공기 전지는 가벼운 리튬을 사용하므로 금속-공기 전지 중에서 에너지 용량이 가장 높다. 상용화 수준에 근접한 아연-공기 전지에 비해, 리튬-공기 전지는 아직도 연구의 초창기로서 향후 많은 기초 연구가 필요하다.

- [6] Naoko Fujiwara et. al., Reversible air electrodes integrated with an anion-exchange membrane for secondary air batteries, 30th, Jyl., 2010.



박 경 원

1996년 2월 성균관대학교 재료공학과 학사.
 1998년 2월 광주과학기술원 신소재공학과 석사.
 2003년 2월 광주과학기술원 신소재공학과 박사.
 2004년 4월~2005년 8월 펜실베이니아주립대학교 박사후연구원.
 2005년 9월~현재 숭실대학교 화학공학과 조교수.
 <관심분야> IT기기용 에너지전원장치

Acknowledgments

This was supported by the “program for CITG” support program supervised by the NIPA (National IT Industry Promotion Agency) (NIPA-2010-0004).

참고문헌

- [1] Vladimir Neburchilov, Haijiang Wang, Jonathan J. Martin, Wei Qu, A review on air cathodes for zinc-air fuel cells, Journal of Power Sources, 19th, Sep., 2009.
- [2] Prabal Sapkota, Honggon Kim, Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 6th, Jan, 2009.
- [3] Naoko Fujiwara, et. al., Reversible air electrodes integrated with an anion-exchange membrane for secondary air batteries, Journal of Power Sources, 30th, Jul., 2010.
- [4] Matt S. Naughton, Fikile R. Brushett, Paul J.A. Kenis, Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells, Journal of Power Sources, 7th, Oct., 2010.
- [5] Wei-Kang Hu., Dag Noreus, Lab-size rechargeable metal hydride-air cells, Journal of Power Sources, 2nd, Apr., 2010.