

사용 후 버려지는 공기-아연전지의 재활용을 위한 기초연구

손정수, 신선명, 양동효, 김수경, 강진구
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Preliminary Study for Recycling of Spent Zinc-Air Cell

Jeong-Soo Sohn, Shun-Myung Shin, Dong-Hyo Yang, Soo-Kyung Kim, Jin-Gu Kang
Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

서론

공기-아연전지는 전지 하부에 있는 공기구멍을 통하여 공기 중의 산소를 전지 내로 유도하여 특수촉매를 통해 음극활물질인 아연과 반응하도록 되어 있는 전지로서 수은전지를 대체하여 보청기, 무선호출기, 항만 및 기상관측기의 전원으로 사용되고 있다. (이철태, 2003)

한편 1992년 폐기물관리법에 근거하여 10여 년간 시행되어온 폐기물예치금제도가 2002년 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률에 의거하여 EPR제도(생산자책임재활용제도)로 변경되면서 폐전지 재활용에 대한 관심이 높아졌으며 이에 따라 환경부 산하 비영리 사단법인으로 한국전지재활용협회가 2003년 3월에 설립되었다. 본 연구팀은 자료제공 및 기술자문 등을 통하여 이 협회와 함께 폐전지 재활용 활성화에 기여해오고 있으며 최근 가장 사용량이 많은 망간전지, 알칼리망간전지를 EPR품목에 포함시키는 것에 대하여 환경부, 제조업체 및 시민단체 등과 활발한 교류를 해오고 있다. 이 과정에서 지금까지 거론되지 않은 공기-아연전지의 재활용이 언급되면서 이에 대한 자료가 필요하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 향후 EPR제도의 확산에 대비하여 공기-아연전지에 대한 자료조사를 통하여 폐공기-아연전지가 재활용의무 대상에 포함되어야 하는지를 검토하기 위하여 기초연구를 수행하게 되었다.

또한 공기-아연전지는 아연의 이론 용량이 820 mAh/g으로 다른 전지에 비해 에너지 밀도가 높은 특징을 갖고 있고 유기전해액을 사용하는 리튬전지와 비교하여 수용성 전해액을 사용하므로 안전성 면에서도 뛰어나며 리튬이온전지를 능가하는 성능을 갖고 있어 이 전지를 대형화하여 휴대전화의 전원 및 전기자동차용으로 적용하려는 연구가 본격화되고 있다.(엄승욱, 2004)(Goldstein, 1999) 우리나라에서는 보청기용 공기-아연전지를 생산하는 iCellTech 회사가 연간 5천만 셀의 생산능력을 갖고 있는 세계 8위의 생산업체이며 외국에서는 듀라셀을 포함하여 17개 회사가 있다.

본 연구에서는 공기-아연전지의 구조, 화학반응, 구성물질 등을 살펴보고 외국에서의 재활용 현황과 향후 공기아연전지의 발전방향 및 환경영향에 대하여 조사하였다.

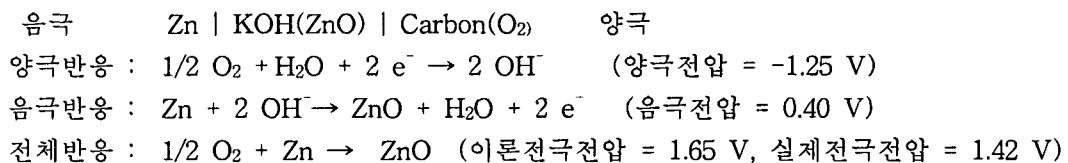
이론 및 고찰

공기-아연전지는 다른 일차전지에 비해 자기방전이 적고 저렴한 물질을 사용하는 장점을 갖고 있다. 이 전지의 양극은 두께와 거의 무관하기 때문에 수은전지나 산화은 전지의 양극에 비해 전지 내에서 차지하는 부피를 적게 설계하는 것이 가능하다.(김남인, 1999) 최초의 공기-아연전지는 약 40여 년 전에 National Carbon사에 의하여 보청기용으로 상용화되었고 음극물질로 고체 아연을 사용하였으며 공기극은 두께 1mm이하의 비닐 플라스틱카본으로 구성되었다. 이들 전지는 1.25볼트에서 약 5 mA/cm²의 방전전류를 얻을 수 있었지만 방전저류가 낮다는 문제점을 안고 있었다. 그 후 테프론을 사용한 가스확산전극이 개발되어 전류밀도를 상승시켜 공기전지의 응용분야를 확대시킬 수 있었다.

1. 공기-아연전지의 특성

단추형 공기-아연전지는 보청기용 전원으로 동일 크기의 수은전지와 비교하여 전기용량이 약 2배, 첨기된 수은 양은 약 1/50, 중량은 약 40% 정도 가벼운 특징을 갖고 있다. 그림 1은 단추형 공기-아연전지의 단면 구조를 나타낸 것으로 양극은 공기전극, 소수성 및 확산지로 구성되어 있고 이들이 차지하는 부피는 다른 단추형전지의 양극부에 비해 매우 작으므로 음극부에 아연 분말을 대량 충전할 수 있어 같은 체적으로 대용량화를 할 수 있다. 공기극에는 니켈금속망과 여기에 압착된 산소환원 촉매인 망간산화물, 비표면적이 큰 활성탄, 전기전도성 카본블랙과 바인더인 PTFE로 구성되어 있다. 유입된 산소는 양극부 단자의 공기구멍과 확산지를 거쳐 소수성 막을 통과한 후 확산과 대류에 의해 기체상태로 공기전극의 세공으로 이동하게 된다. 이 경로를 거쳐 전해액인 KOH 용액에 용해된 산소는 전해액 내에서 확산에 의해 전극활성물질로 이동하게 되며 전극반응은 혼입된 촉매에 의해서 촉진된다. 확산지는 공기극 전면에 유입되는 공기량 조절과 전해액 유출을 방지한다. 전지 밑부분의 공기구멍은 seal tape로 밀봉하여 산소를 포함한 수분 및 이산화탄소 이동을 차단시켜 전지보존 중의 성능열화를 방지하고 사용 시에는 밀봉테이프를 제거하고 사용할 수 있도록 설계되었다.

양극반응은 $1/2 O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ 로 표시되지만 실제 반응은 다음의 2단계로 진행된다. 일차로 산소가 물과 전자를 만나 수산화기과 과산화수소기를 생성하는 반응 즉 $O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ 의 반응과 다시 과산화수소기가 촉매에 의해 수산화기로 변화는 $HO_2^- \rightarrow 1/2 O_2 + OH^-$ 의 반응으로 이루어진다. 또한 음극반응은 $Zn + 4 OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2 e^-$ 이지만 이 반응은 계속해서 $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2 OH^-$ 으로 진행되어 음극의 전체반응은 $Zn + 2 OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2 e^-$ 으로 된다.



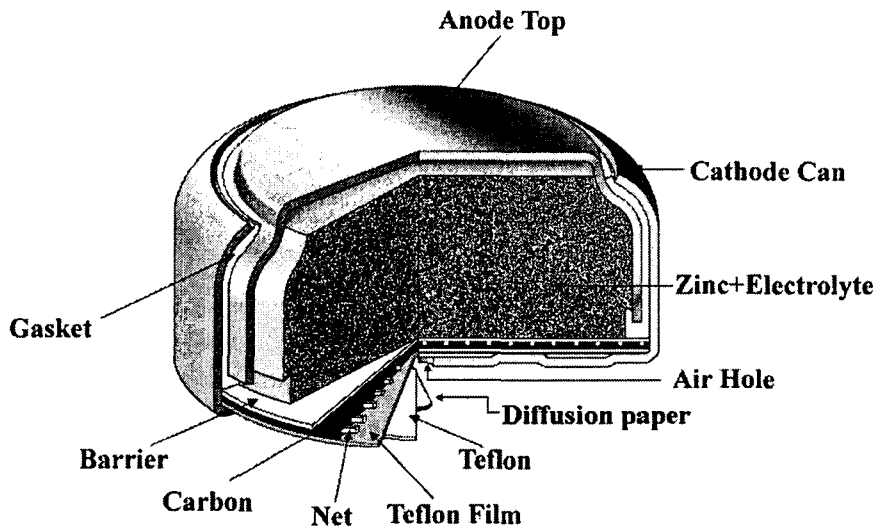


그림 1. 공기-아연전지의 단면도

2. 전극 및 전해액의 제조

양극으로 작용하는 공기극은 촉매층과 여기에 압착된 소수성 막으로 구성되어 있다. 촉매층 제조방법은 활성탄, 도전재, 망간산화물과 바인더인 PTFE현탁액을 증류수에 혼합하여 2000 rpm으로 1시간 혼합한 후 혼합된 슬러리를 100 °C 오븐에서 건조시킨 후 용매인 이소프로필알콜(iso propyl alcohol)을 소량첨가한 후 반죽한다. 이 혼합물을 소형압연기를 사용하여 약 1mm 두께로 압연하고 니켈스크린에 압착하였다. 니켈스크린 쪽에 소수성막과 완충지를 차례로 놓고 롤러 간격을 조절하여 공기극의 최종 두께가 0.45 mm가 되도록 제조하였다. 제조된 전극은 열압착기로 150°C까지 열처리하여 수분을 제거하고 산소의 유입경로인 기공이 형성될 수 있도록 한다(김지훈, 2003). 표 1에 양극의 조성을 나타내었다.

표 1 공기-아연전지의 양극구성

materials	MnO ₂	Activated carbon	conducting material	binder
wt%	0.6-13	52-64	5	30

한편 전해액은 산화아연으로 포화된 33 wt. % KOH(8.5 mol) 전해액을 제조하여 사용하며 음극은 표 2의 비율로 전해액의 흐름을 막고 아연 분말의 성형성을 도와주며 전해액의 증발을 막아주기 위해 사용되는 gelling agent를 혼합하여 800 rpm으로 3시간 교반한 후 여기에 아연분말(75-250 μm)을 섞어서 반죽하여 아연 젤을 제조하였다.

표 2 공기-아연전지의 음극구성

materials	Zinc powder	Gelling agent	KOH
wt%	74	0.5	25.5

3. 공기-아연전지의 물질별 구성분포 비율

공기-아연전지는 앞의 그림 1에서 보는 바와 같이 지구상에 다량 존재하는 아연을 사용하고 있고 양극으로는 공기극을 사용하고 있는데 이 공기극을 구성하고 있는 물질은 촉매로 사용되는 이산화망간, 비표면적이 큰 활성탄, 도전체인 카본블랙과 바인더로 사용된 PTFE가 있으며 이들이 니켈망과 소수성막에 압착된 형태로 구성되어 있다. 전해액으로 산화아연이 포화된 수산화칼륨 수용액이 사용되며 절연과 가스켓으로 나일론이 사용되고 외부 케이스는 전도도가 높고 부식에 강한 스테인리스 스틸이나 니켈을 사용한다. 그 외에 구리, 크롬 및 수은 등이 첨가제로 사용되며 전체 구성비율을 표 3에 나타내었다.(iCellTech, MSDS) 한편 표 4에 현재 세계적으로 공기-아연전지를 생산하고 있는 회사의 이름과 각 회사의 생산제품에 대한 정보를 나타내었다.

표 3 단추형 공기-아연전지 내 물질 구성비율

component	Zn	steel	Ni	Cu	Cr	graphite	KOH	Mn	Hg	water, paper, other
Wt. %	30-40	30-40	3-7	1-5	1-5	1-3	1-3	1-2	<1	balance

표 4 공기-아연전지를 생산하고 있는 제조회사 및 각 회사별 제품

제조회사명	회사별 공기-아연전지의 상품명				
	5DS	10DS	312DS	13DS	675DS
iCellTech	5DS	10DS	312DS	13DS	675DS
Toshiba	-	ZA10(PR536)	ZA312(PR41)	ZA13(PR48)	ZA675(PR44)
Panasonic	-	PR 10 PA	PR 312 PA	PR 13 PA	PR 675 PA
Energizer ®	AC5E	AC10E/230E	AC312E	AC13E	AC675
Energizer ® Amplifier ®	AC5	AC10/230	AC312	AC13	AC675
Duracell Activair	-	10/230HPX	312HPX	13HPX	675HPX
Duracell	-	DA10/230	DA312	DA13	DA675
Rayovac Pro Line	5A	10A	312A	13A	675A
Rayovac Air 4000	R5ZA	R10ZA	R312ZA	R13ZA	R675ZA
Rayovac Loud-N-Clear	-	L10ZA	L312ZA	L13ZA	L675A
Rayovac Air Extra	5AE	10AE	312AE	13AE	675AE
Beltone	B5PA	B20PA	B347PA	B26PA	B900PA
Miracle Ear	ME5Z	ME10Z	ME7Z	ME8Z	ME9Z
Siemens	5SA	10SA	312SA	13SA	675SA

4. 공기-아연전지의 재활용 현황 및 환경영향

현재 공기-아연전지를 본격적으로 재활용하는 회사는 없는 실정이며 프랑스의 CITRON, SAFT 등에서 여러 폐전지를 수거, 분리하고 재활용하는 과정에서 망간전지, 알칼리망간전지와 함께 건식처리 방법으로 재활용하고 있는 실정이다. 공기아연연료전지가 상용화되면 아연은 다시 회수되어 전해채취공정에서 아연전극원료로 재생되며 휴대전화, 전기자동차 등의 전원으로 사용될 수 있다.

1980년대 초반까지는 아연의 정제를 통하여 불순물로 인한 전지 내 가스발생을 줄이는

노력을 기울였다. 이에 따라 각형전지나 원통형 전지의 경우 내부에 공간의 여유를 두어 가스발생에 대한 문제를 해결하였으나 단추형 전지의 경우 상대적으로 소형이고 최대한 전지 용량을 늘리기 위하여 전지 내부에 여유공간이 없는 상태이므로 이러한 가스발생을 줄이기 위하여 수은을 첨가제로 사용하고 있다. 현재 단추형 전지에 사용되는 수은의 2/3은 공기-아연전지에 사용되고 있는데 이는 보청기용으로 공기-아연전지가 많이 사용되고 있기 때문이다. 단추형 산화은 전지내에 수은함량은 평균 3mg이고 공기-아연전지에는 8 mg, 단추형 알칼라인 망간전지에는 평균 11 mg이 사용되고 있다. 그러나 이러한 단추형 공기-아연전지의 경우 수거에 경제성이 없고 일반매립을 하는 경우 매립장 내 수은발생이 환경기준치를 만족시키기 때문에 매립이 가능하며 이를 수거, 운반하는 경우 오히려 위험할 수 있다는 주장을 하기도 한다. 그러나 수은을 소량 함유하고 있는 산화은 전지의 경우 우리나라에서 생산자책임재활용제도의 대상품목에 포함되어 있기 때문에 앞으로 공기-아연전지의 처리방향을 설정하는데 있어서 산화은전지의 처리가 기준이 될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- (1) 이철태, 노광철, “활성탄의 구조적 특성에 따른 공기-아연전지의 방전용량”, J of Korean Ind. Eng. Chem., 14(6), 779-786, 2003
- (2) 엄승욱 외, “휴대전화기용 아연공기전지 개발”, 한국전기전자재료학회지., 17(9), 936-941, 2004
- (3) J. Goldstein, I Brown, B. Koretz , “New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system”, J of Power Sources, 10, 171-179, 1999
- (4) 김남인 외, “대기 중의 이산화탄소가 공기-아연전지에 미치는 영향”, J of Korean Ind. Eng. Chem., 10(2), 177-182, 1999
- (5) 김지훈 외, “MnO₂입자 크기에 따른 아연공기전지의 특성연구”, 한국전기전자재료학회지., 16(12), 1150-1154, 2003