

새로운 수용성 2차 전지용 전극의 개발과 응용

황금소

부경대학교

Development and Application of Electrode for a New Secondary Aqueous Cell

Kum-Sho HWANG

Pukyong National University

Al-Zn alloy/ MnO₂ seawater cell was considered as a primary aqueous cell with an average voltage range from 1.0 to 1.1V, and the electrolyte of seawater was uptaken into the cell. Eventually, the capacity of its usage will be used for long-term. However, the more use of this cell, the higher corrosion phenomenon of the electrode occurred. Due to its corrosion phenomenon, one main default has been observed with gradual decrease during a discharge process. In this research, a common-used active material for anode was LiNiO₂. An active material for cathode, Zn_xFeS₂ was synthesized in high temperature by uptaken a small amount of 1.3 wt% of ZnS into FeS₂, one of the transition-metal dichalcogenides in high temperature. Consequently, based on their usages shown above, this secondary aqueous lithium cell could be more developed. This cell was shown a remarkable charge/ discharge performance during the charge/ discharge processes. This cathode with active material was given a considerable efficiency of inserting Li⁺ ions. Moreover, in accordance with the characteristic of the crystal structure for Zn_xFeS₂, a small amount of ZnS was added which made it possible to reduce prominently velocity of corrosion during the charge/ discharge cycle. By applying those merits, Al-Zn alloy/ MnO₂ seawater cell will be used as a fundamental data in order to transform into a secondary aqueous cell.

Key words : MnO₂ cathode(MnO₂ 음극), secondary aqueous cell(수용성 2차전지), corrosion phenomenon(부식현상), transition - metal dichalcogenide(전이 금속이유화물질), crystal structure(결정구조)

서 론

해수는 용매인 물에 용질인 수많은 무기 및 유기 물질들이 용해되어 있는 복잡한 전해질용액이다. 그

래서 해수를 이용한 배터리(사용되는 여러 개의 전지)가 지금까지 연구·개발되어 있지만, 만들어진 배터리마다 그 성능과 특성의 장·단점이 있다. 그렇지만 해수 속에서나 아니면 해수 표면에서 관측

Corresponding author : kshwang@pknu.ac.kr

기기를 이용하던지 아니면, 해수의 물리적·화학적 성질을 이용하고자 할 때 그 용도 등에 따라 다양한 성능의 해수 배터리, 즉 수용성 배터리의 활용이 필요하다. 따라서 필요에 따라 해수배터리를 개발하려고 한다. 이때 가장 역점을 두어야 할 부분은 사용 전지들이 장시간 사용되면서 방전 때, 일정한 전압과 보다 높은 에너지 밀도를 사용할 수 있어야 한다. 지금까지 Wales 등¹⁻³⁾의 보고에 의하면, 사용된 음극활성물질을 주로 CuCl_2 , AgCl , PbCl_2 및 MnO_2 등이었다. Aoki와 Hiroi^{4,5)}는 음극에 사용한 물질이 Cupric Oxalate였고, MnO_2 가 양극활성물질이었다. 이들은 해수전해질 중에 유황성분을 첨가하면, 방전 때 전압이 0.2V 향상된 상태에서 방전됨을 보고한 바 있다. 또한 Ristchel 등⁶⁾은 양극을 Al 금속으로 사용했을 때, 해수 중에 유입된 산소와 반응하여 산화알루미늄이 생성되면서 많은 열의 발생이 수반됨을 보고한 바 있다. 다시 말하면, 이들의 배터리는 높은 속도의 부식이 진행되었음을 말해준다. 시판되고 있는 해수배터리는 사용전압이 대개 1.0~1.1V 범위로서, 장시간 사용하고 용도가 끝나면, 버리는 1차 배터리들이다. 사용전압이 높지 않고, 재충전 등이 되지 못하는 이런 점들을 극복하기 위하여 양극과 음극활성물질의 연구개발이 꾸준히 진행되고 있다. 우선 복잡하게 구성된 전해질인 해수를 사용하기 전에 용매인 물에 간단하게 1~2가지의 염들을 넣고, 새로운 전극활성물질들을 개발 활용하여 재충전이 가능한 2차 전지를 만들 수 있을 때, 부식을 보다 효과적으로 극복할 수 있는 방법을 찾으며, 오랜 시간 사용이 가능하며, 높은 에너지 밀도를 가지는 전지를 즉, 해수전지를 연구·개발할 수 있을 것이다. 현재까지 수용성 2차 배터리로서 연구·개발되어 꾸준히 사용되고 있는 Pb/PbO 배터리, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CdO}$ 배터리, 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MH}$ 배터리들의 공해성물질의 사용 및 낮은 에너지 밀도 등의 단점들을 극복하고, 성능이 보다 우수한 새로운 수용성 2차 배터리를 만드는 것이 최고의 연구목표가 되고 있다.

최근에 수용성 리튬 2차 전지의 연구에 진전이 있었다. Li 등^{7,8)}은 전해질을 LiNO_3 와 LiOH 수용액으로 하고, 양극활성물질을 LiMn_2O_4 와 음극활성물질을 $\text{VO}_2(\text{B})$ 를 사용해서 방전전위 1.5V, 방전용량 55wh/kg, 25회의 충·방전횟수를 가진 수용성 리튬 2차전지를 세계 최초로 연구하여 보고한 바 있다.

Wang 등⁹⁾, 황 등¹⁰⁾ 및 Kohler 등¹¹⁾도 수용성 리튬 2차 전지를 연구하여 보고하였다. 지금까지 보고된 수용성 리튬 2차 전지에 사용된 전극 활성 물질들이 하나같이 공통적으로 산화물질들이었다. 이들의 안정성은 뛰어나나 충·방전횟수 등이 기존의 수용성 2차 배터리에 비해 떨어진다.

본 연구에서는 이상의 여러 가지 문제들을 해결하는 방법으로써 수용성 리튬 2차 전지의 음극에 사용된 물질을 산화물질이 아닌 유화물질이 적합하도록 합성하는 방법을 연구하였다.¹²⁾ 이들 유화물질들을 연구하여 전극에 사용함으로써 새로운 수용성 리튬 2차 전지개발을 목적으로 한다.

재료 및 방법

Al-Zn / MnO_2 해수전지

전지에 사용한 양극 Al-Zn 합금을 만들기 위해, 99.99% Al 분말가루(Aldrich)와 5.2%의 Zn 분말가루 (Junsei)를 잘 혼합한 후, Wales 등¹³⁾의 방법대로 열처리 하여 합금을 만들었다. 이때 최소한 부식되면서 양호한 OCV(open circuit voltage)와 보다 높은 고에너지 밀도를 갖도록 Zn의 양을 조절하였다.

음극활성 물질 MnO_2 는 몇 가지 특성 때문에 널리 사용되는 물질이다. 이 물질을 이용한 MnO_2 페이스트전극의 구성비율은 MnO_2 : acetylene black (a,b) : PTFE(polytetra - fluoroethylene) = 85 : 8 : 7 이었고, 그리드는 304 stainless steel 또는 니켈망(Ni-form, 200mesh)이었다. 때로는 충남 당진군 합덕읍에 소재한 (주)테크라프(리튬1차 전지 생산회사)로부터 1차 전지에 사용되고 있는 MnO_2 를 확보하여 사용했다. 전극간의 분리막으로 다공성 P.P(polypropylene)를 사용했다. 해수는 해운대구 동백섬 앞바다에서 채수했고, 가지고 온 즉시 전처리 하여 해수전지의 전해질로 사용했다. 해수전지의 방전 특성 등을 조사하기 위해 장¹⁴⁾이 사용한 방법대로 기기들을 사용했다. 전지의 방전 성능 시험은 Battery tester(Arbin, 미국)를 사용했다. 그리고 그 밖의 전기화학적 성질 등을 조사하기 위해 Potentiostat/Galvanostat (EG & G, Model 273A)와 Lock-in Amplifier (EG & G사, Model 5210)을 사용했다.

LiNiO₂ / Zn_xFeS₂ 수용성전지

리튬2차전지용 양극 활성물질들은 박¹⁵⁾이 보고한 방법으로 여러 종류의 리튬산화물질들을 화학적으로 합성하고, 널리 사용하고 있다. 그러나 본 연구에서는 리튬2차 전지에 사용되는 양극 활성물질들 중 LiNiO₂(Merk)를 구입해서 수용성 리튬 2차 전지의 양극 활성물질로 사용했다. 양극용 슬러리는 양극활성물질 LiNiO₂ : 전도성물질 : acetylene black(a,b) : 바인더 PVdF - HFP(Kynar Flex 2801, Elf Atochem) = 85 : 10 : 5 의 비율로 3시간 동안 볼 - 밀링하여 혼합한다.

전이금속이산화물질들 중 유기용매를 이용한 리튬전지의 음극활성물질이 될 수 있는 것이 Whitt - ingham 등¹⁶⁾에 의해서 보고된 바 있다. 이들 물질들 외에도 자연에 풍부하게 존재하는 FeS(Junsei)를 유황(Junsei)과 함께 Fong 등¹⁷⁾의 건식방법으로 합성된 FeS₂를 황¹²⁾이 더 발전시켜서 ZnS(Junsei)가 소량 첨가된 Zn_xFeS₂를 합성할 수 있었다. 합성된 음극활성물질 Zn_xFeS₂ : 전도성 물질 (MCMB₂₅₋₂₈) : 바인더 PVdF - HFP = 85 : 10 : 5의 비율로 3시간 동안 볼 - 밀링 하여 혼합한다. 마찬가지로 양극활성물 LiNiO₂도 이와 같은 비율로 3시간 동안 볼 - 밀링 하여 혼합된다. 다음에 각 전극활성물질들은 유기용매 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone, Junsei)를 사용하여 다시 3시간동안 볼 - 밀링하여 슬러리를 만든다. 슬러리가 만들어지면, 이들을 Ni망에 발라서 각각 양극과 음극이 되게 한다. 전해질은 5~7M KOH와 1M LiOH를 2차 증류수에 녹여서 사용했다. 이전지의 충·방전 특성 등을 구하기 위하여 WBCS 3000, Wonatech) 충·방전기기를 사용했다. 합성된 물질의 표면차이를 비교하기 위해, SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol)을 촬영하여 조사하였다. 양극과 음극에 사용된 활성물질들을 확인하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction, Philips)를 사용했다.

결과 및 고찰

해수전지에서의 음극

Fig. 1은 해수전지의 특성 중 음극 MnO₂(또는 MnO₂^{*})의 방전성능을 보여주고 있다. 해수에서 음극의 방전효율은 활성물질의 구입처, 음극을 만들기 전에 활성물질을 어떻게 전처리과정을 거쳤느냐에

따라, 또는 해수 전해질 내에 존재하는 양이온들의 종류에 따라 달라지게 된다. Fig.1에서 사용된 MnO₂(Junsei)와 MnO₂^{*}(주, 테크라프)는 서로 다른 용도로 사용되어 왔을 뿐만 아니라, 공급처도 다르다. Fig. 1은 일정시간동안 해수에 침수시킨 후에 즉시 일정한 전류를 음극 MnO₂(또는 MnO₂^{*}) 1g당 0.663mA로 방전 시켰을 때, 시간변화에 따라 측정된 전압변화다. Wales 등²⁾은 음극을 MnO₂로 하고, 양극을 Al-Zn 합금으로 한 해수전지에서 본 연구에서와 같이 0.663mA/g 방전조건으로 방전 시켰을 때, 방전 전압범위는 1.3V에서 0.8V에 걸쳐 약 300시간동안 방전이 지속됨을 보고했다.

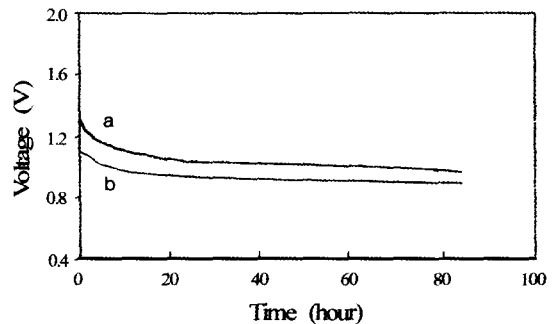


Fig. 1. Discharge voltage on the time of Al - Zn / MnO₂^{*} seawater cell(a) and Al - Zn / MnO₂ seawater cell(b) at the constant discharge current 0.663 mA/g of cathode material, MnO₂.

Fig. 1은 1.15 V에서 0.9 V범위까지 약 80시간 이상을 방전했음을 보여준다. Wales 등²⁾의 연구결과와는 본 연구에서 얻어진 초기전압보다 큰 값에서 방전되기는 했지만, 방전초기부터 100시간 범위 내에서 불안한 방전성능을 보여주었다. 그러나 Fig. 1의 방전전압가 전체적으로 Wales 등²⁾의 데이터보다 안정된 방전전압 범위(1.0~1.1 V범위)를 잘 보여 주고 있다. 특히, (주) 테크라프에서 공급된 MnO₂^{*} 활성물질을 음극물질로 사용한 해수전지의 방전전압이 MnO₂(Junsei)로 만든 해수전지의 것보다 0.10~0.15 V 더 높은 값을 보여주며, 방전초기부터 매우 안정된 방전성능을 보여주는 것은 두 물질간의 결정 구조 차이에서 오는 것으로 추정된다. 그 밖에 방전 성능이 양호한 것은 MnO₂(또는 MnO₂^{*})의 슬러리를 잘 만들었고, 니켈망(그리드)에 효과적으로 슬러

리를 잘 만들었을 뿐만 아니라, 니켈망(그리드)에 효과적으로 슬러리내의 물질들이 상호결합되었다고 본다. 따라서, 방전중에 전극들과 각종 양이온들간에 효율적인 계면구조를 형성했으며, 열역학적으로 안정된 에너지 교환이 있는 것으로 추론된다. 그러나 본 연구결과와 Walse 등²⁾의 연구결과에서처럼, 해수중에는 방전을 Na^+ 이온과 K^+ 이온들이 이온크기가 커서 방해하는 이온들과 Li^+ 이온과 H^+ 이온처럼 이온크기가 매우 작아서 반응이 용이한 이온들이 공존한다. 이온들이 방전시간이 경과함에 따라 상호 경쟁적으로 MnO_2 (또는 MnO_2^*) 결정구조 내에 삽입된다. 장시간 삽입이 진행됨에 따라, 에너지를 공급하는 니켈망(그리드)에는 점점 저항을 크게 하여 종래에는 부식을 피할 수 없게 한다. 부식을 피할 수는 없으나, 최대한 부식속도를 줄이는 방법을 찾아야 보다 효율적인 해수 전지의 방전성능을 향상시킬 수 있을 것이다.

수용성 전지에서의 음극

Fig. 2는 수용성 리튬 2차 전지, $\text{LiNiO}_2/\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ 전지의 4회 충·방전이 끝나고 5회가 되기 직전임을 알 수 있다. 충·방전이 진행 될수록 계속 방전 용량과 방전전위가 증가함을 보여주고 있다. 이전지의 성 양극 LiNiO_2 는 Li 등^{7,8)}이 수용성 리튬 2차 전지를 연구·개발 한 것처럼 전이금속의 산화물질로 된 것이 공통점이다. 이들은 결정구조가 충·방전 중에도 안정성을 유지할 뿐만 아니라, 높은 방전 용량을 가지기 때문에, 비수용성리튬2차 전지에 널리 사용되는 물질들이다.

본 연구에서는 수용성 리튬 2차 전지는 Li 등^{7,8)}과 Wang 등⁹⁾이 사용한 음극활성물질이 서로 다른 점이다. 즉 황¹²⁾이 리튬 1차전지의 음극으로 사용되고 있는 FeS_2 (Pyrite)에 리튬 2차전지의 음극활성물질인 Zn_xFeS_2 를 합성하였는데, 이 음극활성물질은 수용성 리튬전지에서 충·방전이 됨에 따라, Li^+ 이온이 이물질의 결정 내에 유황 원자 층 사이의 octahedral 빈자리에 삽입 될 것으로 추정한다. 왜냐하면, Buker 등¹⁸⁾은 Zn_xFeS_2 가 합성될 때, FeS_2 의 비량론적인 구조형성은 방지하면서 FeS_2 내의 유황의 구조결핍을 유발할 수 있다고 했기 때문이다. 그리고 주된 음극활성물질 FeS_2 에 소량의 ZnS_2 첨가 때문에, 수용성전지의 충방전 과정에서 Zn_xFeS_2 결정구조가 전이금속의 산화물질의 결정구조보다도 더욱 안정됨을 충방전과정에서 확인하였다. Fig.2

의 충방전과정은 4회까지 보여주지만 황¹²⁾의 연구 결과에 의하면, 현재 100회 이상의 충·방전이 진행되고 있으며, 방전용량은 2배 이상 증가하였다. 특히, 리튬이온이 삽입될 때 Zn_xFeS_2 결정구조 내에 Zn의 산화상태는 변하지 않을 뿐만 아니라, 수용성 전지에서 음극활성물질 FeS_2 의 부식되는 속도를 현저히 저하시키는 역할을 소량의 첨가된 ZnS가 하는 것으로 추정된다.

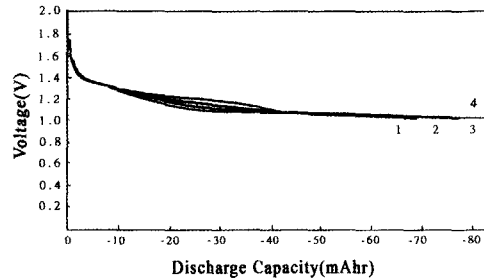


Fig. 2. Discharge capacity and voltage on the cycle change of charge / discharge processes of a new secondary $\text{LiNiO}_2 / \text{Zn}_x\text{FeS}_2$ aqueous cell.

Fig. 2의 4회까지 음극활성물질의 방전용량은 약 20Wh/g이지만, 재충전이 가능한 수용성 전지로서 매우 안정된 충·방전특성을 보여주고 있다. 따라서, 결정 구조를 잘 유지하는 음극활성물질 Zn_xFeS_2 와 같이 수용성 전지의 충·방전과정 중에 부식속도가 크게 저하하였다. 이 기초원리들을 복잡한 전해질로 구성된 해수전지에도 활용할 수 있을 것으로 추정된다.

본 연구에서 개발된 수용성리튬 2차 전지의 장점을 최대한 응용할 때 기존의 수용성 배터리를 대신할 수 있을 뿐만 아니라, 응용여부는 광범위하다. 특히, 국제해사기구(IMO)에서 요구하는 국제 항해 선박의 비상배터리 용량은 24V, 200Ahr 이상을 유지해야 한다. 본 연구에서 개발된 수용성 리튬 2차 전지를 병렬 연결하여 활용함으로써 기존의 Pb/PbO₂ 배터리보다 소형 및 경량화 된 비상배터리 시스템이 구축 될 수 있다. 이는 충전기의 용량도 줄어듦으로써 경제적 부담도 경감되어 선박의 운항에 도움이 될 것으로 사료된다. 그 밖에 선박의 통신장비 또는 Hasvold 등¹³⁾의 연구에 의하면, 해상 선박과 인공위성간의 정보교환 등에 필요한 장

비의 에너지원으로써 사용될 수 있을 것이다.

결 론

Al-Zn합금/MnO₂ 해수전지는 수용성 전지이다. 이 전지의 평균 전압 범위는 1.0~1.1V 이며, 해수 전해질이 전지내로 유입됨으로써 장시간 사용이 가능하다. 그러나, 이 전지를 사용함에 따라, 전극부분에 부식현상이 심해져서 방전성능이 점점 주는 단점이 있다. 본 연구에서는 양극의 활성물질은 LiNiO₂로, 음극의 활성물질은 전이금속이 유화물질 중의 하나인 FeS₂에 ZnS가 1.3wt% 첨가되어서 고온에서 합성된 Zn_xFeS₂이다. 이들을 이용해서 수용성 리튬2차 전지를 개발할 수 있었다. 이 전지는 충·방전과정이 진행됨에 따라, 충·방전 성능이 매우 향상됨을 보여주었다. 이 음극 활성물질, Zn_xFeS₂를 이용한 음극은 수용액에서 Li⁺ 이온 등이 삽입되는데 매우 효율적이다. 더구나, ZnS가 소량 첨가되어서 Zn_xFeS₂의 결정구조 특성상 부식 속도가 매우 줄은 것으로 확인되었다. 수용액에서 충·방전 과정이 계속되더라도 부식을 최소화 할 수 있는 이런 장점들은 기존의 해수전지를 수용성 2차 전지화 하는데 필요한 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

사 사

본 연구의 일부는 부경대학교 기성회 연구비로 수행되었으므로 감사드립니다. 또한 (주)사라콤의 연구비 지원에도 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Wales, C. P., Simon, A. C. and Schuldner, S.(1975) : Anodes of Al Alloyed with Zn for Seawater Batteries, *Electrochim. Acta*, 20, 895-901.
- 2) Wales, C. P.(1977): MnO₂ Cathodes for Seawater Cell, *J. Electrochem. Soc.*, 124(6), 809-814.
- 3) Wales, C. P.(1979) : Cupric Oxalate Cathodes for Seawater Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 126(3), 351-356.
- 4) Aoki, Y. and Hiroi, M.(1968): Cupric Oxalate, A New Cathode Material for Reverse Batteries, *Electrochim. Acta*, 12, 1563-1568.
- 5) Hiroi, M.(1986) : Voltage Increase of Copper Compound Electrodes Resulting from the Addition of Sulfur for Seawater Batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 16, 431-493.
- 6) Ritschel, M. and Vielstich, W.(1979) : Seawater Activated-Air Cell, 24, 885-886.
- 7) Li, W., Dahn, J. R. and Wainwright, D. S.(1994) : Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes, *Science*, 264, 1115-1118.
- 8) Li, W. and Dahn, J. R.(1995) : Lithium-ion Cells with Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1742-1746.
- 9) Wang, G. X., Zhong, S., Bradhurst, D. H., S. X. and Liu, H. X. (1998) : Secondary Aqueous Lithium-ion Batteries with Spinel Anodes and Cathodes, *J. Power Sour.*, 74, 198- 201.
- 10) 황금소·김승빈 (1998) : 수용성 재충전 Ni/ Fe 배터리, 대한민국 특허 제 184760호 (1998년 12월 21일 등록).
- 11) Kohler, J., Makihara, H., Uegaito, H., Inoue, H. and Toki, M. (2000) : LiV₃O₈; Characterization as Anode Material for Aqueous Rechargeable Li-ion Batteries System, *Electrochim. Acta*, 46, 59-65.
- 12) 황금소·(주)사라콤연구소(2005) : 성능이 뛰어난 새로운 수용성 2차 전지의 개발, 대한민국 특허 출원 자료.
- 13) Wales, C. P.(1977) : MnO₂ Cathodes for Seawater Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 124(6), 809- 814.
- 14) 장영호(1999) : 해수 전해질을 이용한 해수 배터리의 제작 및 특성, 부경대학교 교육대학원 석사학위 논문.
- 15) 박효준(2003) : 리튬 폴리머 2차전지의 양극 물질, Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂의 합성과 특성, 부경대학교 대학원, 석사학위논문.
- 16) Whittingham, M. S. and Gamble, Jr, F. R.(1975): The Lithium Intercalates of The

- Transition - Metal Dichalcogenides, Mat. Res. Bull., 10, 363-372.
- 17) Fong, R., Dahn, J. R., and Jones, C. H. W. (1989) : Electrochemistry of Pyrite-based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 136(11), 3206-3210.
- 18) Buter, K., Fiechter, So, Eyert, V. and Tributsch, H. (1999) : Photoelectrochemistrty of Highly Zn-doped Pyrite as Compared with Isostructural FeS₂, J. Electrochem. Soc., 146(1), 261-265.
-
- 2005년 4월 1일 접수
2005년 5월 9일 수리