

제 3 장 리튬공기전지의 연구 동향 2

한국과학기술연구원
정 훈 기

리튬공기전지는 K.M. Abraham(Northeastern University)에 의해 1996년 처음 보고 되었으며 (*Journal of The Electrochemical Society* **143**, 1-5, 1996), 2006년 이후부터 P.G Bruce(University of St Andrew) 그룹에서 연구 논문을 발표하고, 전기자동차에 대한 관심이 높아짐에 따라 본격적으로 연구 개발하게 되었다. 그럼에도 불구하고 현재의 리튬공기전지 기술력으로는 해결해야 할 문제점이 많이 남아 있다. 특히 현재 활발히 연구되고 있는 유기계 리튬공기전지에 관련된 문제점을 정리하면 다음과 같다.

1. 유기 전해질의 안정성 문제

현재 리튬이온전지에 사용되고 있는 카보네이트 기반의 유기 전해질 용매 (Propylene carbonate, Ethylene carbonate, Dimethyl carbonate, Ethylmethyl carbonate, Ethylmethyl carbonate 등)는 방전 반응시 생성되는 리튬슈퍼옥사이드 라디칼에 의해 그리고 높은 충전전압에 의해 분해가 일어 나므로 리튬공기전지의 전해질로 적합하지 못한 특성을 지닌다. 그러므로 이 분해 반응에 의해 리튬공기전지의 비가역저항의 주원인으로 알려져 있다.

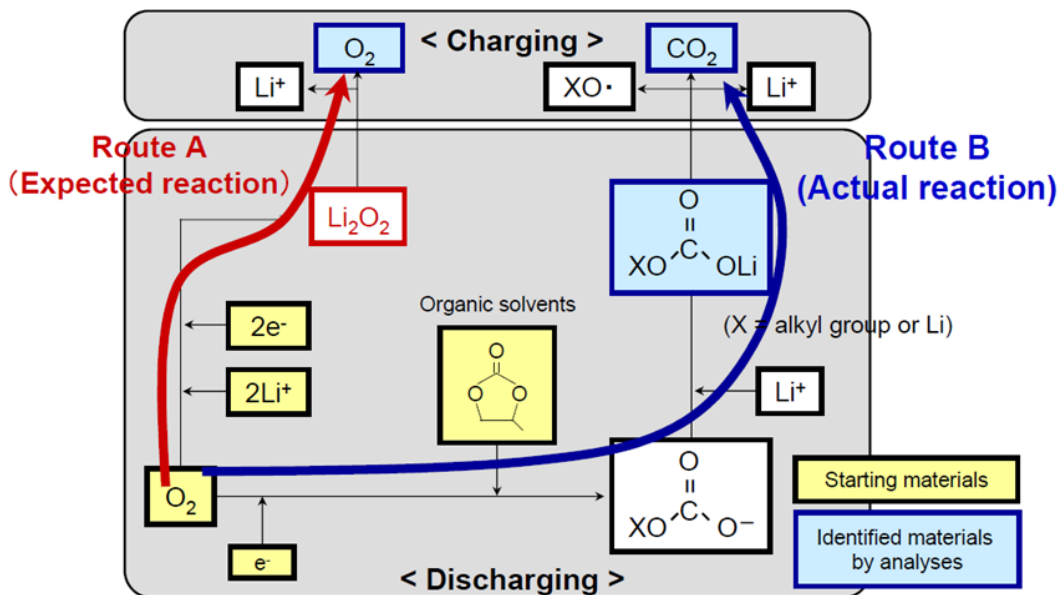


그림 1. 리튬공기전지용 카보네이트 전해질의 분해 반응 모식도

2. 리튬 금속 음극사용으로 인한 낮은 안전성 문제

리튬공기전지는 리튬이온전지와는 달리 양극에 리튬이온을 포함되지 않은 탄소계 소재를 사용하고 있다. 리튬공기전지의 전기화학 반응 초기에는 리튬이온전지는 충전 반응으로 시작하는 것과는 달리 방전 반응부터 시작한다. 그러므로 충전 방전을 위해 매개체인 리튬이온을 제공하기 위해 리튬공기전지의 음극 소재로 사용되고 있다. 리튬금속은 현존하는 모든 금속소재 중에서 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있고, 단위 질량당 용량이 매우 크기 때문에 고에너지 밀도를 특성으로 하는 리튬공기전지 시스템 구현에 있어서 핵심 음극 소재이다. 하지만 알칼리금속인 리튬금속은 산소 및 수분과의 높은 반응성으로 인해 발화 및 폭발 위험성을 항상 지니고 있으며, 충전 방전 반응이 진행되면 침상의 덴드라이트가 형성되어 내부 단락 및 불안정한 계면형성에 대한 문제점을 지니고 있다. 이는 전지의 안전성을 위협하는 치명적인 요소로 향후 중대형 전지 적용을 위해서는 반드시 해결해야 한다. 이를 해결하기 위해 리튬 금속의 표면과 전해질 사이의 계면을 효과적으로 제어할 수 있는 연구가 지속되어야 한다.

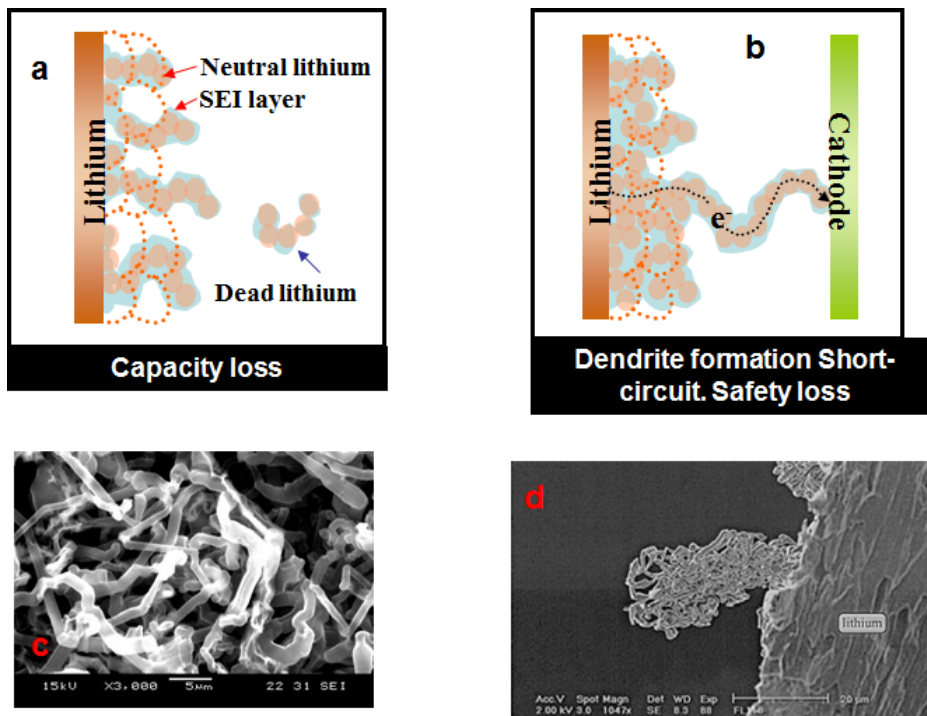


그림 2. 리튬금속 음극의 주요 문제점

리튬 금속 음극의 덴드라이트 형성을 억제하고 산소와 수분과의 접촉을 차단하기 위한 방법으로는 리튬이온 전도성 고분자 및 세라믹 기반의 보호막을 이용하는 물리적인 방법과, 전해질 내에 기능성 첨가제를 도입하거나 CO₂나 N₂ 등의 기체를 유입함에 의한 화학반응으로 안정한 계면을 형성시켜 부반응을 억제하는 화학적인 방법이 있다.

4. 공기극의 Li₂O₂ 분해를 위한 촉매

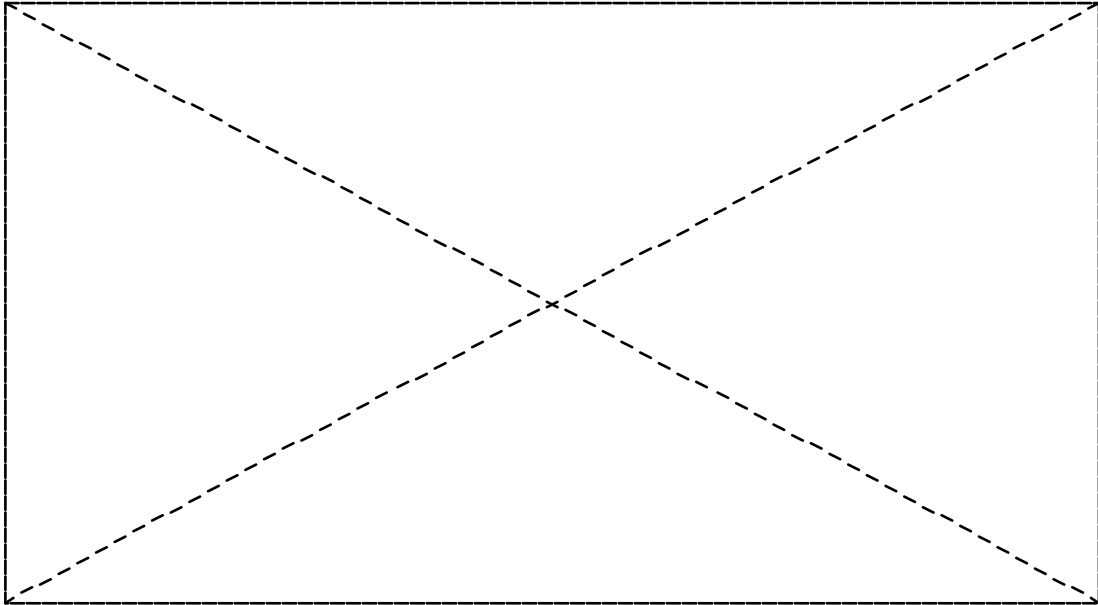


그림 3. 리튬공기전지의 방전 반응시 다공성 공기극에서의 Li₂O₂ 축적 개념도
(*Journal of The Electrochemical Society*, **159** (2), R1-R30, 2012)

리튬공기전지의 에너지 밀도가 이론적으로 리튬이온전지에 비해 8배 이상 가능하나, 현재 활발히 연구되고 있는 유기전해질을 사용하는 유기계 리튬공기전지의 경우 방전 반응에 의해 생성되는 Li₂O₂가 다공성의 공기극에서 축적되어 방전 반응이 종료되므로 용량 증대의 한계는 공기극의 다공성 정도에 따라 달라진다. 또한 Li₂O₂의 분해를 촉진하기 위해 공기극에 Pt, Au, Ru, Co 등의 촉매를 사용하여 수명특성이나 충전 효율을 향상시키고 있다.

그러나 사용되고 있는 촉매들 중 활성이 높은 촉매는 Li₂O₂를 분해하는 동시에 전해질 용매를 동시에 분해하는 촉매로 사용되기 때문에 선택성이 높은 공기극용 Li₂O₂분해 촉매를 개발하기 위한 기술적 Breakthrough가 필요하다. 특히 현재까지 보고되고 있는 촉매 소재는 귀금류의 촉매가 활성이 높은 것으로 알려 지고 있으나 이는 중대형 전지 적용을 위해서는 상업화 가능성이 희박한 실정이다. 게다가 최근에는 공기극 소재로 사용하고 있는 탄소계 전극 소재 역시 방전 반응시 생성되는 리튬슈퍼옥사이드에 의해 분해되어 리튬카보네이트를 형성한다는 보고가 있어 고밀도와 다공성, 고안정성을 동시에 달성하기 위한 전극 및 촉매 소재에 대한 개발이 시급하다.

3. 장수명/고효율 리튬공기전지 전극 및 셀 제조 기술

리튬공기전지에 사용되고 있는 음극 소재 및 전해질 소재가 산소와 수분에 반응성이 클 뿐만 아니라, 반응 부산물로 생성되는 Li₂O₂ 역시 수분에 잘 녹는 특성이 있어 리튬공기전지 제조시 수분을 완전히 차단해야 하는 문제점이 있다. 또한 공기

극 소재로 탄소를 사용하고 있고, 더욱이 다공성을 요구하고 있기 때문에 고밀도 전극을 제조하는 데는 불리하다. 이는 장수명이나 높은 효율을 요구하는 중대형 전지에 적용되기는 어려운 실정이다. 현재는 실험실 단위의 작은 전지로만 평가되고 있으며, 향후 중대형 전지에 적용을 위해서는 표준화된 전지 구성이 필요하다.



그림 4. 실험실 단위에서 사용되고 있는 리튬공기전지 셀