

제 2 장 리튬공기전지의 원리 및 동향 1

한국과학기술연구원
정 훈 기

리튬공기전지는 음극으로 리튬을 사용하고, 양극(공기극)은 활물질로 공기 중의 산소를 이용하는 전지 시스템이다. 리튬황전지와 더불어 에너지 밀도가 큰 것을 주요 특성이다. 공기 중의 산소를 무제한으로 공급 받기 때문에 비표면적이 넓은 공기극을 통해서 많은 양의 에너지를 저장할 수 있기 때문이다. 음극에서는 리튬의 산화 및 환원 반응, 공기극에서는 외부로부터 유입되는 산소의 환원 및 산화 반응이 일어나며 이차전지 및 연료전지 기술이 복합된 전지 시스템이라 할 수 있다. 아래 그림 1에서 나타난 바와 같이, 리튬공기전지는 방전 반응시 리튬금속의 산화 반응에 의해 리튬이온과 전자가 생성되고, 리튬 이온은 전해질을 통해 이동하고, 전자는 외부 도선을 따라 공기극으로 이동하게 된다. 외부 공기에 포함된 산소는 공기극으로 유입되어 도선에 따라 이동한 전자에 의해 환원되면 Li_2O_2 가 형성된다. 충전 반응은 이와 반대 반응으로 진행되어 진다.

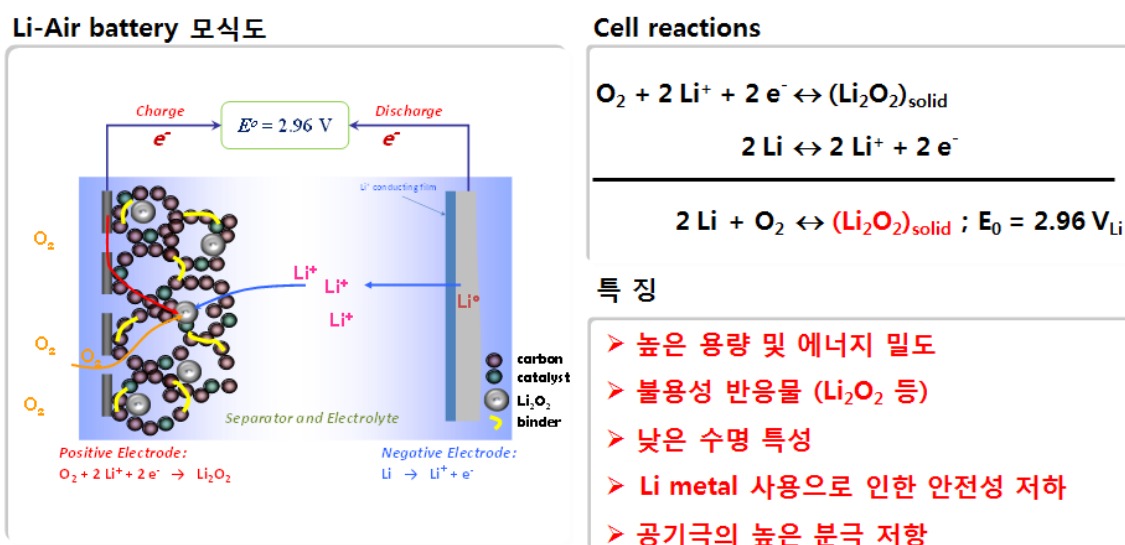


그림 1. 비수계 리튬공기전지의 작동 원리 및 특징

리튬 금속의 에너지 밀도는 11140 Wh/kg으로 가솔린 및 디젤 연료의 에너지 밀도에 근접하며, 가벼운 산소를 외부로부터 공급받아 전지가 작동하므로 이론적으로 매우 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 리튬금속음극과 공기극만으로 구성된 전지의 이론 에너지 밀도를 계산해 보면, 현재의 차세대 이차전지 후보군 중 가장 큰 이론 에너지 밀도인 3500 Wh/kg를 나타내어, 리튬이온전지에 비해 약 10배 정도

높은 에너지 밀도를 나타내고 있다.

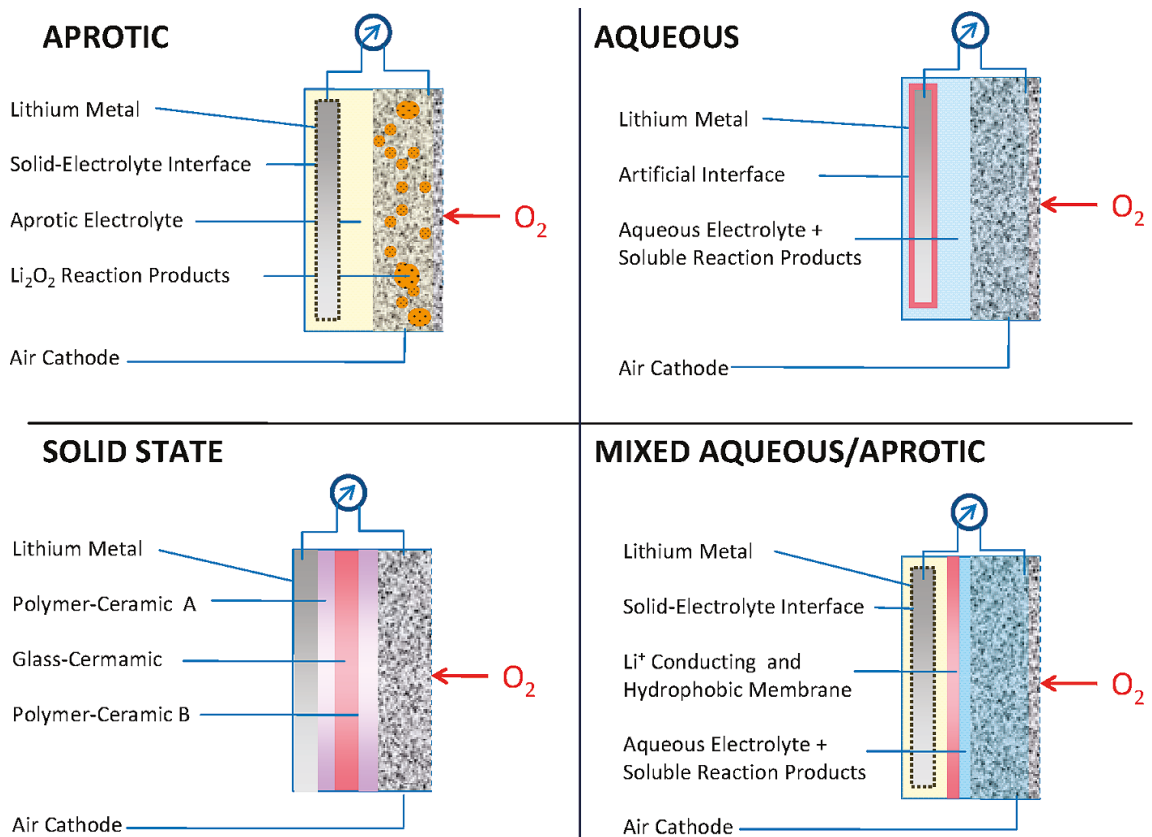


그림2. 리튬공기전지의 구조[J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2193–2203]

그림 1에 나타낸 바와 같이 리튬공기전지는 전해질의 종류에 따라 유기계 (Aprotic), 수계(Aqueous), 고체형(Solid state), 하이브리드형(Mixed aqueous/aprotic)으로 구분할 수 있다. 전해질의 종류에 따라 전해질을 따라 이동하는 이온의 종류가 달라지게 되고, 따라서 반응 부산물의 종류 및 작동 전압, 과전압 등의 차이가 있다. 또한 음극으로 사용되고 있는 리튬 금속과 전해질과의 반응성을 고려하여 전지 구조도 큰 차이를 지니고 있다.

유기계 리튬공기전지는 리튬금속 음극과 반응성이 거의 없는 유기계 전해질을 이용하기 때문에 구조가 다른 구조의 공기전지에 비해 간단하고, 그로 인해 전지의 에너지 밀도가 높다는 장점이 있으나, 방전시 생성되는 부산물인 고상의 Li_2O_2 가 방전이 지속될수록 공기극 내의 기공을 막는다는 문제점을 일으킬 수 있다. 이로 인해, 산소와 전자, 리튬이온이 반응할 수 있는 면적이 줄어들어 즉, 방전 용량이 줄어든다는 문제점이 있다. 또한 충전 반응 시 고상의 Li_2O_2 의 분해를 위한 과전압이 높아 충방전 효율이 낮다는 단점이 있다. 최근에는 유기계 전해질의 충방전시 불안정성으로 인해 분해되어 가역서의 Li_2O_2 대신에 비가역성의 Li_2CO_3 와 같은 부산물이 생성된다는 문제점이 있으며, 이를 해결하기 위해 다양한 유기 전해질을 적용하여 안

정성을 평가하고 있다. 그럼에도 불구하고, 앞에서 설명하였듯이 간단한 구조와 높은 에너지 밀도로 인해 가장 활발히 연구되고 있는 리튬공기전지 시스템이 유기계 전해질 시스템이다.

수계 리튬공기전지는 유기계의 작동전압, 2.96V에 비해 높은 작동전압, 3.45V를 가진다는 장점이 있다. 이는 유기계에서는 반응 부산물로 Li_2O_2 가 생성되지만, 수계에서는 $\text{LiOH}(4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{LiOH})$ 가 형성되는 반응이기 때문이다. 그러므로 공기극에서의 충전 과전압이 낮아 충방전 효율이 유기계에 비해 높다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 수용성 전해질과 반응성이 높은 리튬 금속 음극과의 직접적인 접촉을 막기 위한 보호막 기술이 반드시 요구된다. 따라서 추가적인 보호막 생성을 위한 복잡한 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라, 보호막에 결함이 생기면 안정성이 급격히 떨어진다는 문제점이 있다. 또한 물(H_2O)이 충방전 반응에 직접 참여하고, 반응 생성물인 LiOH 의 낮은 용해도로 인하여 에너지 밀도가 유기계에 비해 낮다는 문제점도 있다.

수계전해질과 유기계 전해질을 동시에 사용하는 하이브리드형 리튬공기전지는 리튬금속 음극 측에는 반응성이 거의 없는 유기계 전해질을, 공기극 측에는 과전압을 줄일 수 있는 수계 전해질을 사용하는 형태이다. 이 두 전해질을 분리하기 위해 리튬이온전도성 고체 분리막을 사용하는 구조를 적용한다. 유기계 전해질의 안전성과 수계 전해질의 낮은 충전 과전압의 특성을 동시에 구현할 수 있다는 장점이 있으나, 셀 구조가 수계전해질 공기전지에 비해 더욱 복잡하고, 이로 인해 더 낮은 에너지 밀도를 지니고 있다. 더욱이 하이브리드형 공기전지의 핵심 기술인 고체 분리막의 리튬이온전도도 등의 성능에 따라 공기전지의 성능이 크게 좌우되며, 현재 개발된 고체 분리막은 세라믹 재료를 사용하기에 두께 조절 및 원하는 모양으로의 제조의 어려움, 높은 가격 등의 문제점을 지니고 있다.

고체형 리튬공기전지는 위 세가지 경우에 사용되었던 액체형 전해질 대신 리튬이온에 대한 전도성을 지니고 있는 고체전해질을 적용한 형태이다. 전고체형 리튬이온전지(All solid state LIB)에 사용되는 리튬이온 전도성 유리질 전해질이나, 세라믹 형태의 고체 전해질을 이용하고 있다. 고체형 전지는 액체형 전지에 비해 리튬금속 음극의 수계 전해질에 대한 낮은 안전성, 유기계 전해질에서의 충전시 높은 전압 및 중간 반응 생성물에 의한 분해 반응 등을 해결할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 황화물계 유리질 전해질은 공기 중의 수분에 의한 불안정성, LISICON과 같은 세라믹 형태의 고체전해질은 리튬금속과의 환원 문제를 해결하기 위한 리튬안정화 전도성 소재 사용(Li_3N , Li_3P) 등의 문제점이 있다. 또한 공기극에서의 리튬이온, 산소, 전자의 넓은 반응 면적을 위한 계면 제어, 복잡한 전지 구조, 액체 전해질에 비해 낮은 이온 전도도 등의 문제점 역시 해결해야 한다.

그 외에도 카트리지 형태의 리튬금속 음극을 이용하여 기계적 충전식, 전해질 흐름식 등 다양한 구조가 제안되고 있지만, 아직까지 리튬이온전지를 대체하기 위한 상용화에 근접한 기술은 개발되지 못했다. 현재는 각 전해질 구조별 리튬공기전지

소재 기술은 기초 연구 수준에 머물고 있으며, 따라서 핵심 소재를 개발하기 위한 원천 기술 확보가 시급한 상황이다. 현재 가장 개발이 시급한 소재는 고안정성 전해질이며, 그 외에 탄소 또는 전도성 금속으로 구성된 공기극 구조 개발, 충전 및 방전 효율 향상을 위한 신규 촉매 개발, 리튬금속음극의 안전성 문제 등이 해결해야 주요 과제이다.