

특별기획

수계 아연 이차전지

유승호

고려대학교 화공생명공학과
seunghoyu@korea.ac.kr

오늘날 팽창하는 에너지 수요와 함께 기후 위기에 대응하기 위해 세계 각국이 환경 규제를 강화하고 있으며, 탄소 배출이 거의 없는 재생 에너지의 사용을 확대하려는 친환경 기조가 전세계적으로 일고 있다. 간헐적으로 생산되는 재생 에너지의 효율적인 사용을 위한 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)는 재생 에너지 사용을 위한 핵심기술로써 그 역할이 매우 중요해지게 되었다. 에너지 저장장치에 사용될 수 있는 이차전지 중에서 현재 상용화 되어 있는 리튬이온전지는 높은 에너지 밀도 와 낮은 자가방전 등 다양한 면에서 우수한 특성을 보여주고 있다. 하지만 유기용매 기반의 전해질을 사용하므로, 화재 사고 등 안전성에 대한 염려가 있으며, 리튬을 비롯하여 코발트와 니켈 등의 소재의 주 원료의 가격이 높고 점점 더 비싸지는 추세에 있다.

리튬이온전지를 대체할 수 있는 차세대 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 수계 아연 이차전지는 앞서 말한 리튬이온전지의 안전성에 대한 염려와 가격적인 측면의 문제를 해결할 수 있어 에너지저장장치에 사용되기에 적합한 것으로 평가되고 있으며, 최근 활발하게 연구되고 있다.

본 특별기획에서는 남관우 교수님, 김찬훈 박사님, 박민준 교수님을 모셔서 수계 아연 이차전지의 양극재와 음극재, 그리고 아연 기반 수계 레독스 플로우 배터리의 최신 연구 발전과 앞으로의 연구 방향에 대해서 들어보고자 한다.

장수명 수계아연이차전지를 위한 아연 금속 음극의 안정화 기술

이정은, 이현수, 강지수, 김찬훈*

한국생산기술연구원 청정웰빙연구그룹
ckim8608@kitech.re.kr

서론

최근 기후 위기에 대응하기 위해 세계 각국에서는 2050년까지 온실가스의 배출량을 '0'으로 낮추는 탄소 중립을 선언하고 있으며 이에 따라 친환경적인 재생에너지의 사용이 점점 늘어나고 있다. 재생에너지를 효율적으로 사용하기 위해서는 재생에너지로부터 생산된 전기에너지를 저장하여 필요할 때 사용할 수 있는 에너지 저장 시스템 (Energy Storage System, ESS)이 필수적으로 요구된다. 리튬이차전지는 높은 에너지 밀도, 고용량, 높은 전압 등 여러 장점을 가져 현재 대용량 ESS용 전원으로 상용화 되었다. 하지만 리튬이차전지는 인화성이 높은 유기용매를 전해질의 원료로 사용하기 때문에 최근 각종 화재 사고가 잇따르고 있다. 또한 현재 양극 소재의 주요 원료(Li, Co, Ni 등)의 공급 문제 및 전기차 시장의 급격한 팽창으로 인한 리튬이차전지의 수요 증가는 수년간 계속되었던 리튬이차전지 가격하락의 불화실성을 넘어 오히려 가격 상승의 우려를 낳고 있다. 또한 현재의 리튬이차전지 제조 공정은 양극 활물질 제조 및 슬러리의 건조를 위한 고온 열처리, 전지 조립 과정 중 드라이룸 사용으로 많은 에너지가 소모되는 공정으로서, 재생에너지를 사용한 발전의 비중이 높지 않은 우리나라에서 CO₂ 배출이 많은 공정이다.

차세대 이차전지로 활발히 연구가 되고 있는 수계아연이차전지는 물을 기반으로 한 전해질을 사용하기 때문에 발화 위험이 없고, 대기 중에서 제

조할 수 있기 때문에 공정 단가 및 제조 공정상 탄소 배출량을 감축할 수 있다. 또한, 저가격의 아연 금속을 사용하며 높은 이온전도도를 보이는 수계 전해질을 사용하기 때문에 전지의 높은 출력 특성을 기대할 수 있다. 그러나 아연 금속의 부식, 텐드라이트(dendrite) 형성 및 표면피막(passivation)의 형성으로 인해 낮은 수명 특성의 문제점이 있다. 또한 물을 전해질의 구성성분으로 사용하기 때문에 유기용매 전해질에 비해 제한된 전기화학적 안정창(electrochemical stability window)을 갖게 되어 전지의 고전압화가 어렵다는 한계점을 가진다. 본 고에서는 수계아연이차전지의 문제점을 해결하기 위한 최근 연구 동향을 전해질, 음극의 구조화, 표면 보호막 형성을 중심으로 나눠서 소개하고, 추후 수계아연이차전지의 상용화를 위한 방향성을 제시하고자 한다.

2. 아연 금속 음극의 문제점

2.1 아연 음극 층·방전 메커니즘

아연 음극은 사용하는 전해질의 pH에 따라 상이한 층·방전 메커니즘을 나타낸다. 알칼리성 전해질에서 Zn²⁺ 이온은 OH⁻ 이온과 반응하여 Zn(OH)₄²⁻를 형성한다. 생성된 Zn(OH)₄²⁻의 농도가 전해질 내에서 용해 한계를 넘게 되면 ZnO가 생성되어 아연 음극 표면에 비가역적인 피막 형태로 형성된다. 결과적으로, 이러한 피막이 형성된 곳은 더 이상 전자 및 이온 전달이 이루어지

특별기획(I)

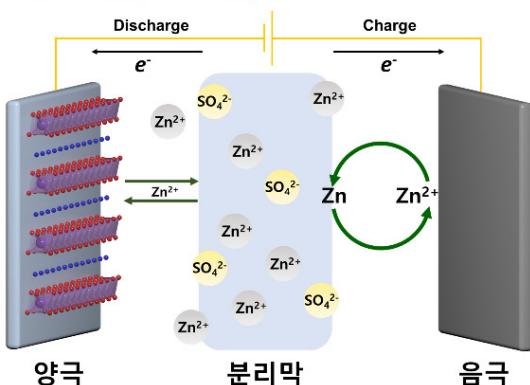
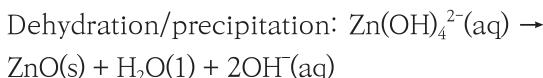
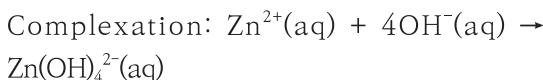
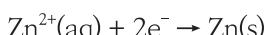
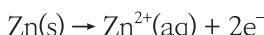


그림 1. 수계아연이차전지의 충전과 방전(약산성 전해질 사용).

지 않기 때문에 용량 저하와 함께 전지 성능이 퇴화된다.



아연 금속의 pourbaix diagram에서 알 수 있듯이 약산성 전해질 ($\text{pH} \sim 5$)에서는 위의 ZnO 가 생성되지 않기 때문에 위의 반응이 억제된다. 그러므로, ZnSO_4 또는 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 등의 염을 전해질로 사용하면, 알칼리성 전해액보다 가역적인 아연의 전착 및 탈착 반응이 가능하다(그림 1).



아연 음극에서의 물질 전달 플럭스(mass transfer flux, J)는 하기의 Nernst-Plank equation으로부터 얻어진다.

$$J = -\frac{zecD}{kT} \frac{dV}{dx} - D \left(\frac{dc}{dx} \right) + cV_x$$

여기서 z 는 전하수, e 는 단위전하, c 는 농도 계수, D 는 확산 계수, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, V 는 전압, V_x 는 대류 속도, x 는 양극까지의 거리를 나타낸다. 이 식으로부터 아연 음극에서 Zn^{2+} 이온의 전착과 탈착 거동은 전위구배(potential gradient)와 농도구배(concentration gradient) 및 대류 강도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 또한, Zn^{2+} 이온의 확산 속도와 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착에 관여하는 전기화학적 분극 정도에 따라서도 영향을 받는다. 즉, Zn^{2+} 이온의 확산 속도와 전기화학적 분극을 감소시킬수록 균일한 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착 거동이 나타난다. 추가적으로 전해질의 조성에 따라 Zn^{2+} 이온을 둘러싸는 이온/분자가 달라지며 이 또한 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착에 많은 영향을 미친다.

2.2 덴드라이트 형성

수계아연이차전지의 낮은 수명 특성에 가장 큰 영향을 주는 덴드라이트는 충전 과정에서 Zn^{2+} 이온이 특정 음극 부분에 집중적으로 전착되어 형성되는 결정체로서 전해질의 pH에 따라서 다른 형태를 나타낸다. 초기 충전 과정에서 아연 음극 표면으로의 불균등한 Zn^{2+} 이온의 전착으로 인해 작

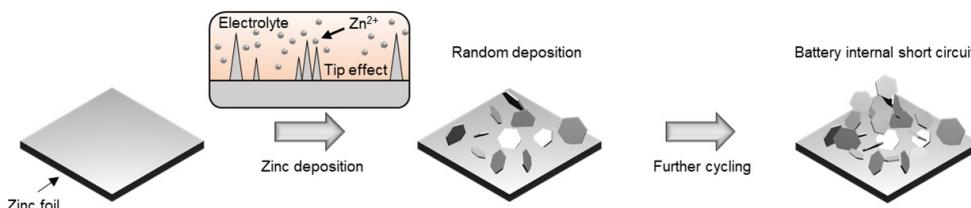
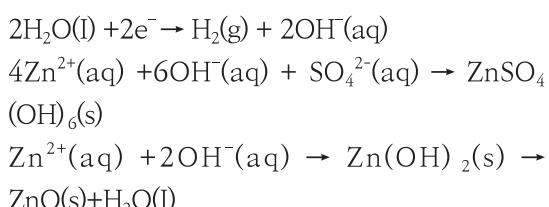


그림 2. 수계아연이차전지용 아연 금속 음극에서의 덴드라이트 발생과정.

은 돌출부(protrusion)가 생성되면 전기장이 집중되고 Zn^{2+} 이온의 전착이 가속화되는 “tip effect” 현상이 발생하며, 텐드라이트가 형성된다. 알칼리성 전해질에서는 불안정한 $Zn(OH)_4^{2-}$ 생성 및 아연 음극의 급격한 부식으로 인해 잔가지가 있는 원뿔 모양의 텐드라이트가 생성되는데 반해 약산성 전해질에서는 Zn^{2+} 이온의 확산 거동이 알칼리성 전해질과 다르게 나타나기 때문에 잔가지 형상이 없는 2D 구조의 육각형 아연 텐드라이트가 관찰된다(그림 2). 아연은 리튬에 비해 영률(Young's modulus)이 매우 높기(~108 GPa, vs. ~5 GPa for Li) 때문에 아연 텐드라이트는 분리막을 쉽게 뚫고 양극과 맞닿아 단락을 일으키기 쉽다. 텐드라이트가 깨져서 전해액에 부유하는 ‘dead zinc’가 형성될 수 있는데, 이 dead zinc도 분리막을 통과해서 양극과 연결되어 전지의 단락을 일으키는 원인이 될 수 있다.

2.3 수소 발생반응 및 부식

Zn^{2+}/Zn 의 평형전위는 H_2O/H_2 보다 항상 낮기 때문에 충전 시 열역학적으로 아연의 증착보다 수소 발생 반응이 선호되지만, 실제 전해액 내에서는 수소 발생에 대한 높은 과전압을 나타내기 때문에 수소 발생이 억제될 수 있다. 수계아연이차전지는 아연 음극의 부식과 높은 전류 밀도로 인해 충전과정에서 수소가 발생하여 수소는 배터리의 팽창과 이로 인한 패키징의 파괴 위험을 증가시킨다. 또한, 수소 발생과 함께 생성된 OH^- 이온이 H^+ 이온을 소모하면서 국부적으로 pH가 상승하게 되어 $Zn_4(OH)_6SO_4/ZnO$ 와 같은 표면 피막을 형성시킨다(그림 3).



3. MITIGATION STRATEGIES FOR CHALLENGES RELATED TO ZINC-BASED BATTERIES

3.1 Strategies Relevant to Electrolytes

수계아연이차전지의 전해질은 아연음극과 직접 맞닿는 계면을 형성하는데, 이 계면 안정성이 전지의 부식 및 텐드라이트 발생의 결정적인 요인이 되어 전지의 쿠롱 효율 및 수명 특성에 큰 영향을 미친다. 전통적인 알칼리성 전해질에서 아연 음극은 ZnO 형성 등의 부식으로 낮은 수명 특성을 보였다. 최근 약산성 전해질을 도입한 전지는 알칼리성 전해질을 사용했을 때보다 아연 음극의 부식이 상당히 개선되어 전지의 수명 특성이 향상되었다. 특히 상대 음이온이 상당히 안정적이고 높은 이온 전도도(~4 S cm⁻¹), 넓은 작동 전압 범위를 갖는 $ZnSO_4$ 및 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 가 약산성 전해질로 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 $ZnSO_4$ 전해질은 충·방전 시 아연 음극 표면에 부산물이 생성되는 문제점을 나타낸다는 것이 보고되었다. $Zn(CF_3SO_3)_2$ 는 이러한 부산물 생성을 다소 완화시킬 수 있으며 $CF_3SO_3^-$ 이 Zn^{2+} 이온을 둘러싼 H_2O 분자들의 수화 효과(solvation effect)를 줄여주기 때문에 Zn^{2+} 이온 이동(migration) 및 전하이동(charge

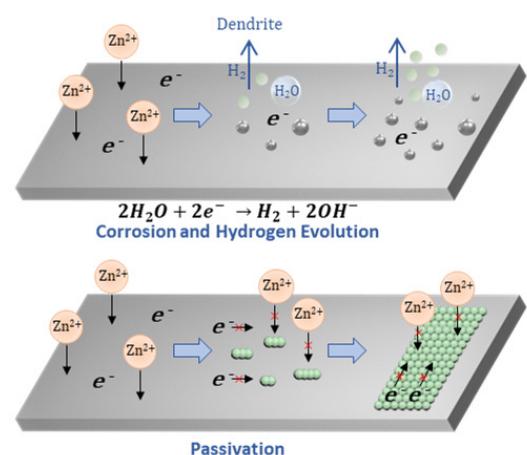


그림 3. 수계아연이차전지용 아연 금속 음극의 수소 발생 및 부식.

특별기획(I)

transfer)을 촉진시킬 수 있다. 특히, 충·방전 중에 Zn^{2+} 이온의 안정적인 전착 및 탈착을 유도하기 때문에 텐드라이트 형성을 저감시킬 수 있다. 그러나 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 는 $ZnSO_4$ 대비 수십 배 정도에 달하는 높은 가격을 보이며, 양극의 전극 밀도를 높이게 되면 텐드라이트 및 아연 음극의 부식이 가속화된다. 이를 해결하기 위해 다양한 첨가제(triethyl phosphate, polyacrylamide, polyethyleneamine, acetamide 등)와 새로운 형태의 전해질(deep eutectic solvents 등) 등이 연구되고 있다.

3.2 Structuring Anodes.

수계아연이차전지의 수명 특성에 가장 큰 영향을 주는 텐드라이트의 형성을 억제하기 위한 한 방법으로 아연 음극의 구조를 최적화하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일례로, 3D 아연 음극은 전극과 전해질 계면 사이의 접촉 면적이 증가하여 단위 면적당 전류 밀도가 낮아지게 되며, 이는 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착 과정에서 나타나는 과전압(overpotential)을 감소시키기 때문에 텐드라이트의 형성을 완화할 수 있다. 본 연구그룹에서는 최근에 도금을 통한 3차원 형상의 아연 음극을 제

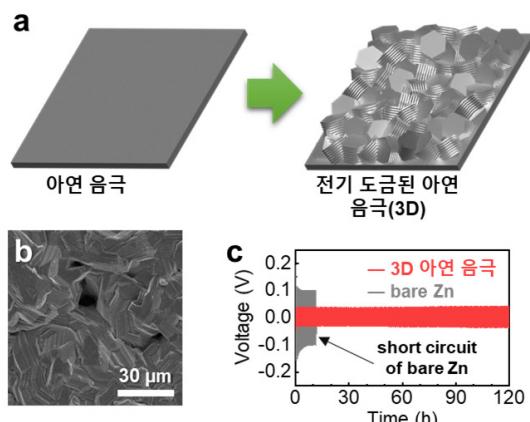


그림 4. 본 연구팀에서 보고한 3D 아연 음극. a) 전기도금을 통한 3차원 구조의 아연 음극 형성, b) 3차원 구조의 아연 음극의 주사전자현미경 사진, c) Symmetric cell 결과(아연 포일 음극 대비 과전압 감소).

작하였으며 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착 시 과전압이 상당히 감소하는 것을 보고하였다(그림 4). 또한, 충전 시 002면 방향으로 아연이 전착될 수 있는 도전성의 지지체를 도입하여 텐드라이트를 억제하는 연구도 보고되었다. 하지만 아연 표면이 그대로 전해질에 노출이 되기 때문에 부반응의 문제점은 피할 수 없으며, 이로 인한 자기 방전 및 쿨롱 효율의 감소가 발생하게 된다.

3.3 Construction of Protective Layers

아연 음극 표면에 적절한 보호막을 형성하게 되면 아연 음극과 물 분자의 직접적인 접촉을 막을 수 있기 때문에 앞서 음극 구조화의 문제점으로 제시된 아연 음극의 부식 및 수소 발생을 완화할 수 있다. 특히 이온 전도성 보호막은 Zn^{2+} 이온을 아연 음극 표면으로 전도하는 통로 역할을 하여 균일한 Zn^{2+} 이온의 전착 및 탈착을 유도하고 결과적으로 텐드라이트 형성을 억제할 수 있다. 지금까지 보고된 코팅 물질은 크게 유기물과 무기물, 그리고 전도성의 유무로 분류된다. 대표적인 도전성 물질인 탄소로 이루어진 전도성 보호막은 전극 표면에 전류를 더욱 균일하게 분포하게 하여 텐드라이트 형성을 억제할 수 있으며, 기계적 물성이 우수한 비전도성 물질을 코팅할 경우에는 장기적인 사이클 안정성이 더욱 향상됨이 보고되었다. 본 연구그룹에서는 2021년 아연 음극 표면에 친수성 실란 커플링제(3-Aminopropyltriethoxysilane, AP-TES)를 연속공정이 가능한 딥코팅(dip-coating)을 이용하여 500nm의 초박막을 형성하여 부식 및 수소 발생, 그리고 텐드라이트 형성을 효과적으로 억제한 연구를 보고하였다(그림 5). 음극 표면 보호막의 화학적 성질에 따라 Zn^{2+} 이온 전착 형태가 달라짐을 최초로 관찰하였으며 특히 친수성 보호막이 형성되었을 때 음극 표면으로의 Zn^{2+} 이온의 흐름(flux)이 더욱 균일해지므로 텐드라이트가 형성되지 않고 안정적으로 Zn^{2+} 이온의 전착과 탈착이 일어남을 규명하였다. 최근에는 안정적인

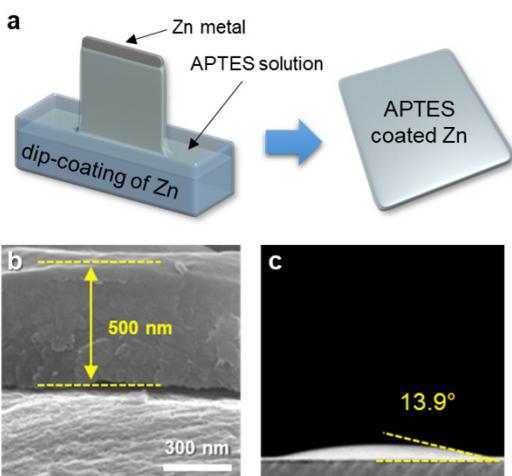


그림 5. 본 연구팀에서 보고한 APTES 코팅된 아연 음극. a) 딥코팅 공정, b) APTES 보호막 단면의 주사전자현미경 사진, c) APTES 코팅된 아연 음극의 접촉각 측정.

Zn-F 결합을 유도할 수 있는 코팅층이 보고되었으며, 덴드라이트와 부식 반응을 억제하는 것과 동시에 간편하고 대면적 아연 음극에 균일하게 보호막을 형성할 수 있도록 하는 최적화에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

4. SUMMARY AND PERSPECTIVES

본 논문에서는 최근 활발히 연구가 이루어지고 있는 수계아연이차전지의 작동 메커니즘, 문제점 및 문제점을 해결하기 위한 연구 동향에 대해서 소개하였다. 수계아연전지의 성능저하의 원인이 되는 덴드라이트 및 수소 발생 반응, 부식 등에 발생하는 과정을 소개하였으며 이를 해결하기 위한 전해질 최적화, 음극의 구조화, 표면 보호막 형성의 원리와 작동 메커니즘을 소개하였다. 그 중 아연 음극 표면의 보호막 형성 전략은 덴드라이트와 부반응을 동시에 억제할 수 있는 합리적인 방법으로 이를 적용하여 수계아연이차전지의 수명 특성 및 성능을 크게 향상시킨 연구들이 여러 차례 보고되었다. 그러나 리튬이차전지 대비 여전히 낮은 작동 전압, 에너지밀도 등은 수계아연이차전지가 안전한 ESS 전원으로서 상용화되기까지 여전히 많은 연구가 지속적으로 이루어져야 함을 의미한다. 향후 활발한 연구와 이를 통해 획기적인 연구 성과들이 계속해서 창출되어 수계아연이차전지의 성공적인 상용화로 이어지기를 기대한다.

수계 아연이차전지 차세대 양극재 개발 연구 동향

최인영, 김은지, 남관우 교수

이화여자대학교 화공신소재공학과
kwanwoo@ewha.ac.kr

1. 서론

현대 사회는 끊임없이 증가하는 에너지 수요와 친환경적인 발전 방식에 대한 요구를 동시에 맞이하고 있다. 이에 따라 에너지저장장치(ESS: Energy Storage System)의 필요성이 대두되었고, 대표적으로 이차전지 적용 연구가 활발히 진행되고 있다. 상용화된 이차전지중 하나인 리튬 이온 전지(LIB)는 높은 에너지 밀도, 우수한 울

속 특성 및 낮은 자체 방전율로 인해 가장 효과적인 성능을 보인다. 그러나 주원료인 리튬의 희소성 및 유기계 전해질의 사용으로 인하여 전지 가격 상승 및 발화나 폭발과 같은 안전성 문제가 발생한다. 이에 따라 낮은 가격과 높은 안전성을 제공할 수 있는 차세대 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 그 중에서도 수계 아연이차전지(Aqueous Zinc Battery; AZB)는 ESS 적용을 위한 차세대 이

차전지 후보군 중에서 큰 관심을 받고 있다.

AZB의 음극으로 사용되는 아연 금속은 낮은 생산단가(3.19 USD/kg)와 높은 용량(820 Ah/kg 및 5,854 Ah/L)의 장점을 가지고 있다. 또한 AZB는 수계 전해질을 사용하기 때문에 발화 위험이 없고 친환경적인 폐기가 가능하다. 특히, 다가 이온 전지는 다른 1가 이온 전지에 비해 양극재의 이론용량을 두 배 가량 증가시킬 수 있다. 앞선 장점들에도 불구하고, 수계 아연이차전지가 리튬 이온 전지를 대체하기 위해서는 아연 이온의 가역적에 적합한 양극재를 개발해야만 한다. 현재 수계 아연이차전지의 양극재는 주로 망간계, 바나듐계 양극재들

이 주로 사용되고 있다. 망간계 양극재들은 충/방전 동안 불안정한 상전이로 인해 발생하는 망간 용출 문제로 인한 낮은 수명 특성 낮은 수명 특성이 큰 한계점으로 존재한다. 바나듐계 양극재들은 높은 용량 및 울속 특성을 보이지만, 바나듐의 심각한 독성 및 높은 가격 등의 한계점들로 인해 대용량 ESS에 적용하기에는 한계가 있다. 이와 같은 한계점을 극복하고자, 최근 유기물질을 기반으로 한 양극재 개발에 관한 연구가 많이 이뤄지고 있다 [그림 1].

본 기고에서는 수계 아연이차전지에 적용 가능한 유기물질 기반 양극재 연구 동향을 살펴보고자 한다. 2.1장에서 MOF라는 배위결합을 통한 금속-유기 골격체를 양극으로 적용한 연구들을 소개하고, 2.2장에서는 COF라는 공유결합을 이용한 유기 골격체를 적용한 연구들을 소개한다. 2.3장에서는 거대분자 고리 화합물인 Macrocycle을 양극재로 적용한 연구를 요약하여 새로운 수계 아연이차전지용 차세대 양극재의 발전 동향에 대해 상세히 기술하고자 한다.

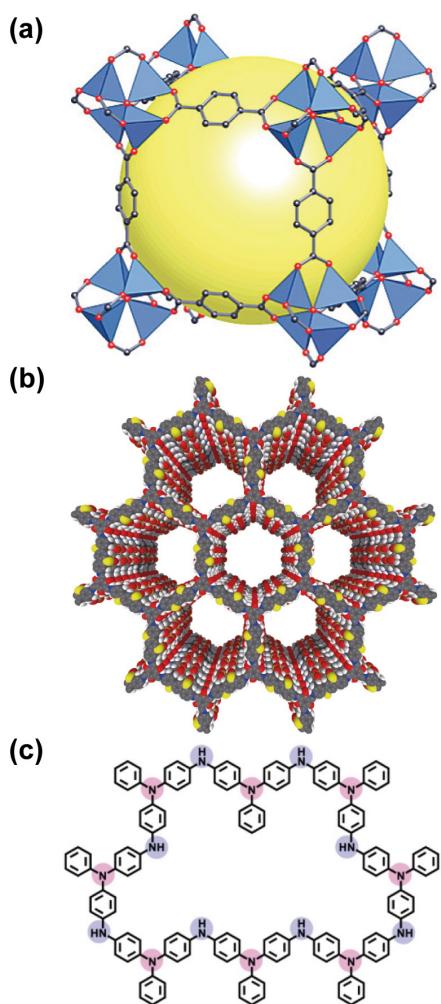


그림 1. (a) MOF, (b) COF, (c) Macrocycle 의 구조 모식도.

2. 수계 전해질 기반 아연이차전지의 양극재 동향

2.1 MOF (Metal–organic framework)를 이용한 양극

MOF(Metal–organic framework)는 다공성 결정질 물질로 전이금속과 유기 링커로 구성된다[그림 1a]. 전이금속과 유기 링커의 다양한 조합으로 화학적 성질, 표면적, 기공 크기를 다양하게 조절이 가능한 장점이 있다. 특히 전지의 충/방전 과정 중 발생하는 아연 이온의 탈/삽입 과정은 기존 양극재들의 상전이를 유발하고 구조를 붕괴시켜 적용에 제약이 존재한다. 반면, MOF는 충/방전과정에도 안정적으로 유지가 가능한 견고한 구조를 갖고 있다. 이러한 MOF의 고유한 성질은 에너지 저장 장치 분야에 널리 적용할 수 있는 역할을 수행한다.

최근 노스웨스턴 화학부의 Fraser Stoddart 교수 연구팀은 구리 이온과 퀴노이드 단위체를 갖는 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 를 수계 아연이차전지 양극재로 적용하였다. 이는 2차원 전도성 MOF로 높은 전기전도(0.2 S/cm) 및 큰 기공($\sim 2 \text{ nm}$)을 가져 아연 이온의 이동을 용이하게 해 높은 핵산 속도를 가진다. MOF 구조 내부의 큰 기공은 충/방전 과정 중 수화된 아연 이온과의 낮은 계면 저항을 제공한다. 또한 아연 이온이 삽입된 유기 링커의 퀴노이드 부분이 산화환원 활성을 가져 양극의 성능을 증대시킨다. 이로 인해 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 양극을 수계 아연이차전지에 적용하였을 때 50 mA/g 에서 228 mAh/g 이라는 높은 가역 용량을 기록했다. 뿐만 아니라, 4000 mA/g 의 매우 높은 전류 밀도에서도 500 사이클 후에 초기 용량(124 mAh/g)의 75%가 유지되는 높은 수명특성을 기록했다[그림 2b].

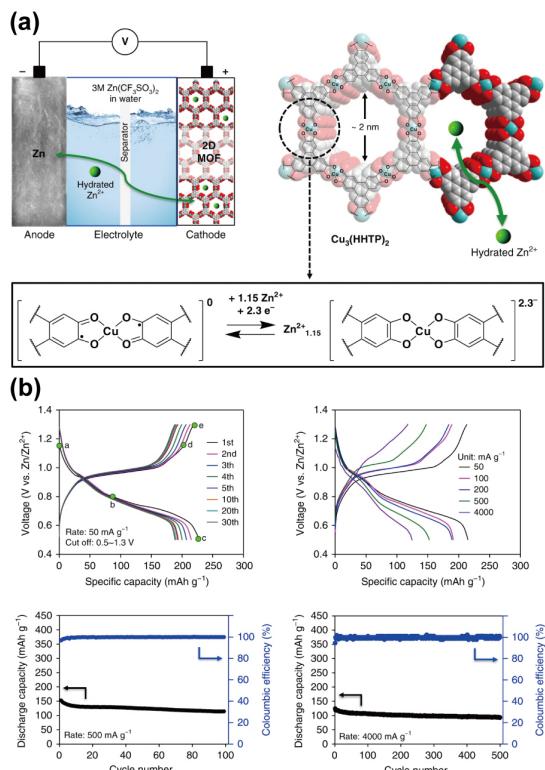


그림 2. (a) 수계 아연이차전지의 모식도 및 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 의 구조, (b) $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 를 양극으로 적용 시 전기화학적 성능 곡선.

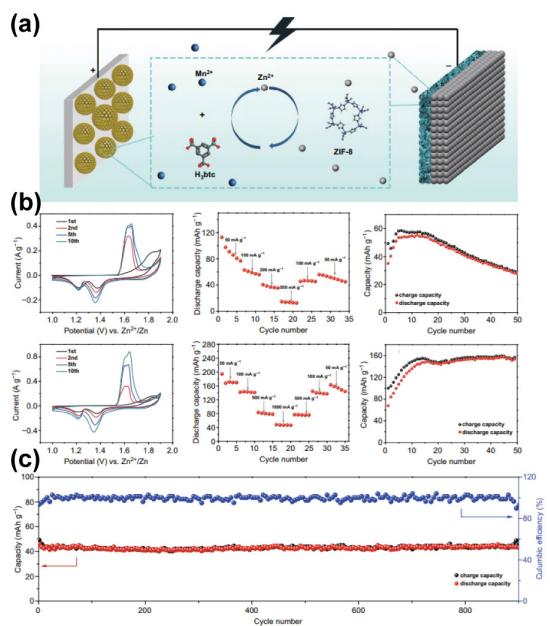


그림 3. Mn(BTC)를 양극으로 적용 시 (a) 전지 모식도, (b) 전기화학적 성능 곡선, (c) 사이클링 성능 곡선 및 Mn(BTC)를 양극으로 적용 시 전지 성능.

Pu et al.은 다양한 MOF 중 아연 저장 능력이 가장 높은 Mn(BTC)를 양극으로 적용하였다. 전지 충전 과정에서 Mn(BTC) 전극은 나노플라워 및 막대 모양의 구조를 형성하는데, 방전 과정에서는 나노플라워 입자가 사라지고 막대 모양은 유지하는 거동이 관측되었다. 추가적인 분석을 통해 충전 과정에서 아연 이온이 망간 이온을 대체하여 카복실기와 배위해 $\text{Zn}(\text{BTC})$ 로의 변환이 일어나고 유기 링커인 BTC는 산화환원 과정에 관여하지 않음을 밝혔다. 50 mA/g 에서 170 mAh/g 의 용량을 보이고, 1000 mA/g 의 높은 전류 밀도에서는 900 사이클 후에 92%의 용량 유지를 나타냈다[그림 3c, d]. 결론적으로, 기존 망간 및 바나듐계 양극재에 비해 구조적으로 안정한 MOF를 사용했을 때 우수한 수명 특성이 가능함을 보였다.

그럼에도 불구하고 MOF 합성 시 수율이 낮아 양극재의 대량 제작 수요를 충족시키지 못한다는 제한점이 존재한다. 또한, 기존 양극재들보다는 높은 구조적 안정성을 가지고 있지만 수명 특성을 더

옥 증가시키기 위해서는 강한 배위결합력을 가지는 전이금속과 유기링커의 조합을 찾기 위한 연구가 수행되어야 한다.

2.2 COF(Covalent organic framework)를 이용한 양극

무기 재료의 한계를 극복하기 위하여 유연한 구조와 산화환원 활성 부위를 제공하는 유기 양극 재료를 활용하여 고용량 고출력 AZB용 양극재를 개발하는 방면의 연구가 진행되어왔다. 그중에서도 구조를 다양하게 조절할 수 있으며 정렬된 다공성과 화학적 안정성을 지닌 COF(Covalent Organic Framework)는 적합한 양극재 후보로 손꼽히고 있다.

COF는 유기 링커로 구성되어 여러 차원의 구조를 이룰 수 있으며, 2D 구조는 $\pi-\pi$ 적층 메커니즘으로 인하여 높은 전기 전도성을 제공할 수 있는 것으로 알려져 왔다. 2D COF의 층상 구조는 아연 이온의 저장하는 풍부한 호스트 구조를 제공하며 전해질 이온의 침투를 촉진하여 전기화학적 반응을 가능하게 한다. 최근까지 COF를 양극재로 사용하기 위한 시도는 수소 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온 등의 1가 이온으로 제한되어 왔으나, 차세대 배터리에 대한 관심이 증대되면서 아연 이온과 같은 다가 이온 전지의 양극재로 활용하기 위한 연구들이 진행되고 있다. 따라서 초기 사이클의 안정성을 높이고 에너지와 전력 밀도를 증가시킬 수 있는 새로운 COF 양극재를 정교하게 설계하는 것은 현행 연구들의 필수 사항이다. 본 기고에서는 COF를 양극재로 활용한 연구들을 살펴보고 앞으로의 연구 전망에 대하여 고찰하고자 한다.

Khayum et al. 은 2D COF가 폐리데이와 비페리데이 과정을 통하여 전기화학적 아연 이온의 저장을 촉진할 수 있음을 활용하였다. 이에 하이드로퀴논으로 연결된 β -ketoenamine COF (HqTp)를 아연 이온 고정 물질로 사용하였다. COF의 풍부한 친핵성 부위는 2가 아연 이온을 고정시킬 수

있다. HqTp의 C=O와 N-H 작용기가 아연 이온의 배위 능력을 향상시키는 것이 가능하다는 기존 연구결과들을 기반으로 아연이온의 가역적인 탈부착을 구현하였다. COF의 규칙적으로 정렬된 나노 단위의 기공들과 구조를 통하여 해당 HqTp 양극재는 125 mA/g의 전류밀도에서 276 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다[그림 4b].

Zheng et al.은 대부분의 유기 전극 재료에서 공액 카르보닐 화합물이 사용됨을 바탕으로 하여 카르보닐기가 풍부한 PTO (pyrene-4,5,9,10-tetraone)을 양극재로 활용하였다. 카르보닐기는 표면에서 제어 가능한 pseudocapacitive behavior를 제공하여 고속 성능을 구현할 수 있다. 특히 인접한 카르보닐기는 다가 이온의 리간드로서 기능할 수 있으며 pyrene 고리 사이의 $\pi-\pi$ 적층 상호작용은 전기 전도성을 향상시킨다. 본 연구에서는 benzene tricarboxaldehyde (BT)와 PTO로 연결된 COF를 합성함으로써 아연 이온의 삽입을 가능하게 하였다. 이는 100 mA/g의 전류

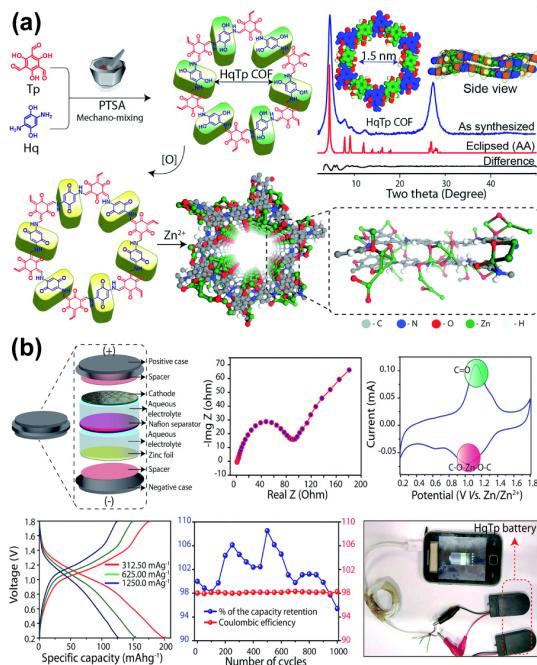


그림 4. (a) HqTp COF의 구조 모식도, (b) 셀 모식도 및 전기화학적 성능 곡선.

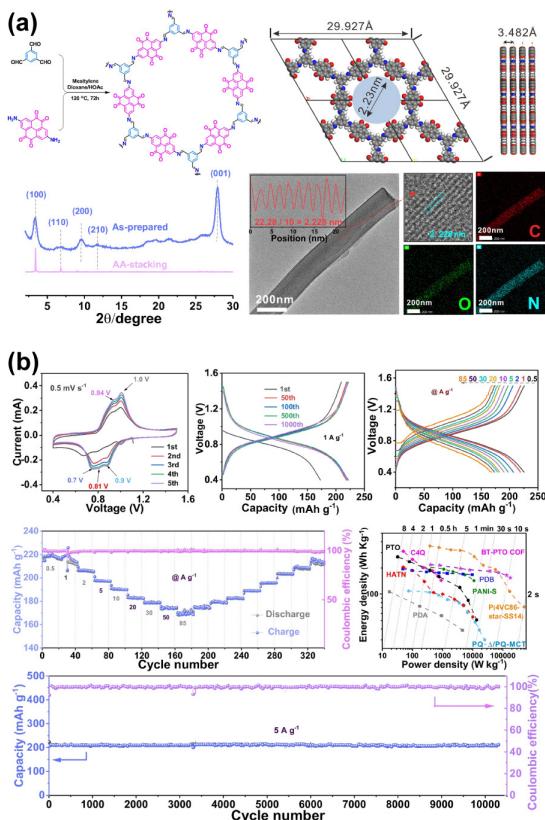


그림 5. (a) PTO COF의 구조 모식도, (b) 전기화학적 성능 곡선.

밀도에서 225 mAh/g의 높은 가역 용량을 구현하였으며 우수한 속도 특성을 나타내었다[그림 5b].

따라서 COF는 유기 링커의 조합을 통해 아연 이온을 이동시킬 수 있는 다양한 차원의 구조를 구현할 수 있다. 하지만 이러한 COF를 양극재로 사용할 경우, 다음과 같은 기술적인 과제들이 남아있다. 먼저 COF는 안정성 문제로 인하여 가혹 조건에서 전지를 구동할 경우 양극재의 심각한 부반응으로 인하여 낮은 쿠лонic 효율을 보인다. 따라서 전기화학적 반응 과정에서의 COF의 안정성을 개선하는 것은 추후 수계 아연이차전지에의 효과적인 도입을 가능하게 한다.

2.3 Macrocyclic을 이용한 양극

최근 산화환원 활성이 있는 유기물질을 기반으로 한 전극은 합성 과정의 유용성과, 낮은 가격, 가

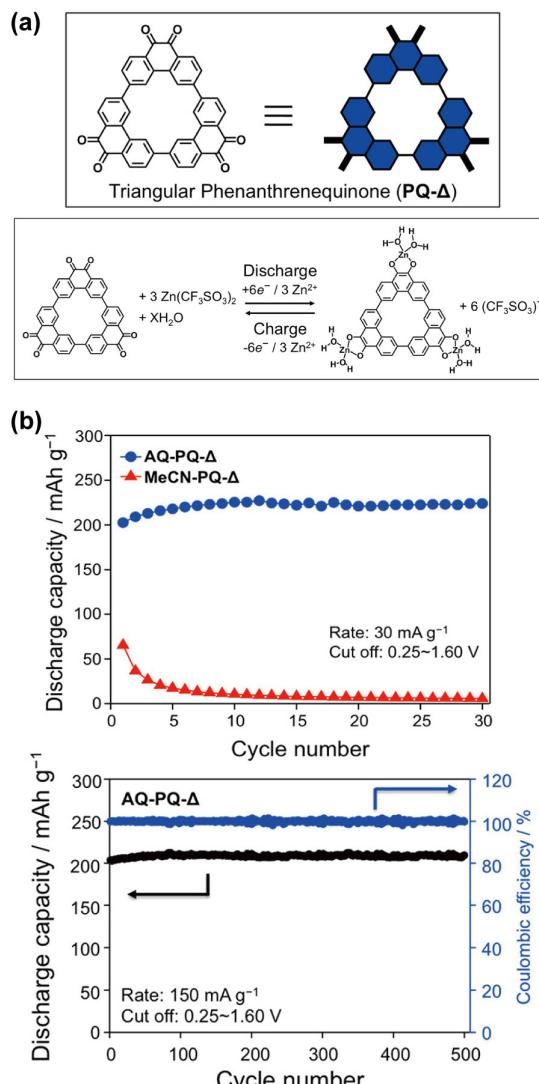


그림 6. (a) PQ-△의 구조 및 충/방전 시 반응, (b) 전기화학적 성능 곡선.

벼운 무게로 인해 많은 관심을 받고 있다. 특히 쿠논 유도체들은 가역적인 산화환원 과정과 높은 비용률을 가진다. 그러나 쿠논 기반 활물질들은 용출이 쉽게 발생해 전지 수명을 열화시키는 원인이 된다. 따라서 용출 문제를 해결하기 위해 활성 모노머들을 중합하거나, 불용성 복합물에 혼합시키는 방법들이 사용된다. 그 중에서도 Macrocyclic 복합체는 낮은 용출성과 규칙적인 기공 구조로 인하여 높은 용량을 실현할 수 있다.

Nam et al.은 삼각형 구조의 Macroyclic phenanthrene-quinone(PQ-△)을 수계 아연이차 전지의 양극으로 사용하였다. 고유의 빈 공간은 수계 전해질 내에서 불용성을 나타내고 이온 이동을 용이하게 한다. 충/방전 과정 동안 아연 이온은 PQ-△ 내로 삽입되고, 탈리되는 과정을 가역적으로 거치게 된다. 특히, 아연 이온이 삽입 시 물 분자의 공 삽입을 통해서 전해질/전극 계면저항의 감소 효과와 양극재 내에서의 물 분자에 의한 전하차단효과로 인해서 30 mA/g에서 203 mAh/g, 99.6%의 고용량, 고효율 특성을 보였으며, 150 mA/g에서 ~200 mAh/g 이상 용량과 500 사이클 후 99.9%의 높은 용량 유지특성을 달성하였다 [그림 6b].

그러나 Macrocycle의 낮은 작동 전압 범위는 한계점으로 지적되고 있다. 따라서 유기 양극재의 적용을 위해서는 넓어진 작동 전압 범위를 가능하게 하는 연구가 진행되어야 할 것이다. 또한 다가 이온 저장 메커니즘을 활성화하여 배터리 성능을

크게 향상시키는 유기 양극 재료의 설계 전략이 필요한 시점이다.

3. 맷음말

급속한 기술 발전으로 인한 에너지 수요의 급증은 발화의 위험이 큰 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 친환경적이고 안전한 에너지 저장 장치를 필요로 한다. 본 NICE 특별기획 기고를 통해 이를 해결할 수 있는 수계 아연이차전지의 상용화를 위한 차세대 양극재의 개발 연구 동향을 살펴보았다. 새로운 양극 소재는 전지 구동 중 발생하는 아연 이온의 탈/삽입을 안정적으로 작동시켜야 한다. 이를 만족하는 MOF, COF, Macrocycle 등의 유기 기반 양극재들을 확인하였다. 그러나 상용화된 리튬 이온 전지 분야와 비교했을 때 수계 아연이차 전지 개발은 아직 초기 단계에 머무르고 있다. 따라서 잠재적인 상용성을 높일 수 있는 양극재 개발 연구에 더 큰 노력을 기울일 필요가 있다.

아연 기반 수계 레독스 플로우 배터리

김민수, 최진영, 이수범, 박지한, 박민준
부산대학교 나노융합기술학과
mjpark@pusan.ac.kr

1. 소개

간헐적으로 발전되는 재생 에너지에 의한 전력 생산과 사회 전반의 변동하는 전력 수요 간의 불일치 문제는 대규모 에너지 저장에 대한 수요 증가로 이어져왔다. 다양한 에너지 저장 기술 중 활물질을 용액 상태로 외부 저장소에 저장하여 전기 에너지를 저장하는 레독스 흐름 전지는 뛰어난 확장성, 고효율 및 긴 수명을 포함한 대규모 저장에 바람직하여 주목을 받았다. 최근에는 아연 기반 플로우 배터리(ZFB), 폴리머 기반 플로우 배터리 및 퀴

논 기반 플로우 배터리와 같이 저비용 및 높은 에너지 밀도를 가진 새로운 플로우 배터리 기술을 개발하기 위한 노력을 기울이고 있다.

그 중, 아연 기반 플로우 배터리는 양극 및 음극 전해액 내 산화·환원 커플의 형태를 보았을 때, 하이브리드 플로우 배터리로 분류된다. 하이브리드 플로우 배터리는 일반적인 레독스 플로우 배터리에서의 액체-액체 산화·환원 반응이 아니라 증착 및 용출의 전기화학적 반응을 거친다. 아연은 증성 또는 알칼라인 전해질에서 각각 Zn²⁺ 이온 그리고

$Zn(OH)_4^{2-}$ 이온으로 존재하며 충전 과정 시, 아연으로 증착 및 환원되어 -0.763 V 그리고 -1.22 V의 산화·환원 전위를 가진다.

일반적인 단일 맴브레인을 사용하는 레독스 플로우 배터리는 높은 작동 전위를 가지기 위하여 알칼라인과 산성의 전해질을 동시에 적용할 경우, H^+ 와 OH^- 의 크로스오버에 따른 이온 불균형이 발생할 수 있다. 레독스 전위차가 큰 활물질을 사용하기 위해서는 pH 완충 작용을 할 수 있는 buffer layer가 필요하며, 바이폴라 맴브레인 (bipolar membrane, BPM) 또는 이중 맴브레인 (double membrane)을 도입함으로써 기존 수계 레독스 플로우 배터리가 가진 낮은 작동 전압의 문제점을 해결할 수 있다.

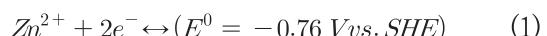
아연 음극을 기반으로 철, 세륨, 니켈, 퀴논계, 아이오딘, 그리고 망간 등 다양한 양극 활물질을 적용한 하이브리드 레독스 플로우 배터리 보고가 있다. 그 중 망간 활물질은 저비용, 고전압 및 대용량 이론 용량 등의 장점으로 많은 관심을 받고 있다. 산성 전해질에서 $Mn^{2+}/MnO_2(s)$ 산화·환원종은 1.228 V의 산화·환원 전위 및 2 전자 전달 반응을 보인다. 이는 아연과 동일하게 증착 및 용해 반응을 거친다. 망간 활물질의 문제점을 살펴보면 고체화된 MnO_2 는 불완전한 용해에 따라 가역성이 낮고 전극에 박리된 dead MnO_2 는 비가역종으로 여겨져 셀 면적 용량을 줄이고 Mn^{2+} 이온의 산화 반응을 방해하여, 전체적인 셀 성능 저하의 원인이 된다.

아연 기반 하이브리드 플로우 배터리의 안정적인 구동을 위해서는 적절한 양극 활물질 활용, 고전압 구현이 가능한 바이폴라 맴브레인 또는 이중 맴브레인 시스템 도입 등 다양한 선택지가 존재한다. 이번 특별 기획에서는 아연을 기반으로 한 다양한 양극 활물질에 대한 연구와 아연-망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리의 안정화 및 고전압 구현을 위한 시스템에 관한 최신 연구 동향을 소개하고자 한다.

2. 아연 음극 소개

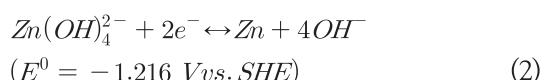
아연 금속은 낮은 비용, 풍부한 자원, 고 용량 그리고 높은 안정성의 장점으로 대용량 에너지 저장 시스템에 적합한 물질로 1970년대 이후로 아연-브롬, 아연-철 그리고 아연-니켈 플로우 배터리 등이 연구되었다. 특히, 중성 또는 산성 환경에서 아연은 낮은 음전위를 지니며 높은 용해도와 빠른 반응 속도로 인해 더 높은 에너지밀도를 제공할 수 있다 (수식 1).

Neutral or acid electrolyte:



최근 단일 맴브레인뿐만 아니라 이중 맴브레인 또는 바이폴라 맴브레인 시스템이 도입된 새로운 배터리 설계가 제시되고 있다. 이는 다양한 전해질 조합과 높은 에너지 밀도를 가지는 수계 하이브리드 레독스 플로우 배터리 구현에 잠재력을 제공한다. Pourbaix diagram을 보면, pH에 따라 활물질의 전위차 및 전기화학 반응을 확인할 수 있다. 이를 통해 산성 전해질에서 높은 산화 전위와 알칼라인 전해질에서 낮은 환원 전위를 결합한 이중의 pH를 갖는 수계 하이브리드 레독스 플로우 배터리를 구현할 수 있다. 알칼라인 전해질에서 아연 산화·환원 종 ($Zn(OH)_4^{2-}/Zn$)은 매우 낮은 표준 전위 (-1.22 V vs SHE)를 보여 고전압 레독스 플로우 배터리 구현에 이상적인 활성 종이다 (수식 2).

Alkaline electrolyte:



일반적인 레독스 플로우 배터리와 달리, 아연 음극은 증착 및 용출의 전기화학 반응을 하는 하이브리드 레독스 플로우 배터리이다. 아연으로의 환원 과정 시, 아연 수지상으로 성장한다. 특히, 알칼리성 전해질에서 수지상 성장은 심각하며 맴브레

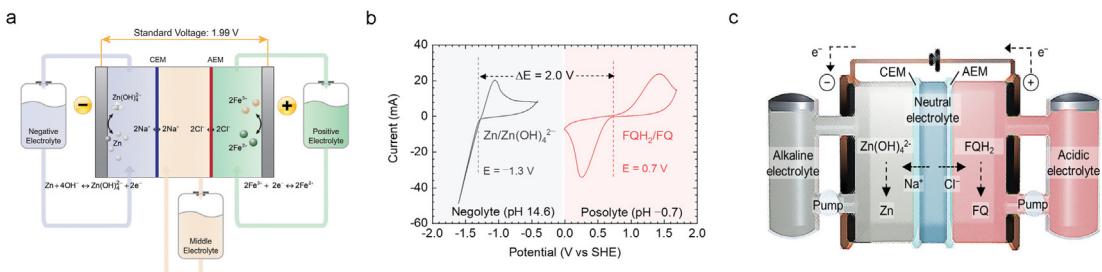


그림 1. a. 아연-철 하이브리드 레독스 플로우 배터리 모식도. b. 아연 및 쿠논계 유기물질의 산화·환원 전위. c. 아연-퀴논 하이브리드 레독스 플로우 배터리 모식도.

인을 뚫을 수 있는 문제점이 있다. 따라서, 아연 텐드라이트 문제를 해결하는 효과적인 방법을 찾는 것은 아연 기반 하이브리드 플로우 배터리가 상용화되기 위한 중요한 연구 방향이다.

3. 아연 기반 하이브리드 레독스 플로우 배터리 내 다양한 양극 활물질 소개

다양한 금속 물질들이 아연 하이브리드 레독스 흐름 전지의 양극 활물질로 연구되고 있다. 먼저, 철은 저렴하고 높은 전지 성능을 나타낼 수 있어 양극 산화·환원 쌍으로 널리 이용되었다. 이 중 멤브레인과 중간 전해질을 도입한 아연-철 하이브리드 레독스 플로우 배터리는 1.99 V의 높은 표준 전위를 보였으며, 2.06 V의 넓은 물 분해 ESW (electrochemical stability window)를 보였다(그림 1a). 니켈의 경우, 산화·환원 쌍의 빠른 kinetics, 1.73 V의 높은 이론 전위, 그리고 환경 친화적인 특성으로 주목 받고 있다. 아연-니켈 하이브리드 레독스 플로우 배터리에 적용했을 때, 일 반적으로 1.6 V 이상의 높은 방전 전압과 95% 이상의 높은 쿨롱 효율 특성을 보이는 것으로 알려져 있다.

다른 고전압 레독스 플로우 배터리로는 아연-세륨 하이브리드 레독스 플로우 배터리가 연구되고 있다. 일반적으로 2.4 V의 개방 회로 전 압 (OCV, open circuit voltage)을 보이고 이중 멤브레인을 도입했을 때 90%의 SOC (state of charge)에서 3.1 V의 OCV의 성능을 보였다.

유기계 양극 활물질에 대한 연구도 속속 보고되고 있다. 유기물 분자들은 구조적 다양성, 화학구조 변형의 용이함에 따른 성능 특성 향상이 가능하여 다양한 방식으로 연구되고 있다. 산성 전해액 기반 쿠논계열의 유기물질과 알칼라인 전해액 기반의 아연 활물질을 이중 멤브레인 시스템에 도입한 아연-퀴논 하이브리드 레독스 플로우 배터리가 보고되었다(그림 1b). 쿠논계 유기종의 우수한 가역성을 바탕으로 2.0 V의 전압을 구현하였다(그림 1c).

할라이드계 양극 활물질은 높은 전위에서 매우 가역적인 산화·환원 반응을 가져, 대용량 저장 장치로의 연구가 활발히 이어지고 있다. 최근 아이오딘 양극 활물질을 활용하여 Li et al.은 매우 얇은 나피온 막을 사용한 highly composite porous polyolefin ion conducting membrane을 적용하여 아연-아이오딘 하이브리드 레독스 플로우 배터리를 제작하였다. 해당 셀은 205 Wh L⁻¹의 높은 에너지 밀도를 구현하였고 80mA cm⁻²에서 98%의 높은 쿨롱효율을 보였으며, 500회 이상 연속적으로 작동하는 우수한 사이클 특성을 보여주었다.

4. 아연 망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리

망간 양극 활물질은 저비용, 고진압 및 높은 안정성으로 다양한 방식으로 응용되어 왔다. 아연 하이브리드 레독스 플로우 배터리에 적용할 경우, Mn²⁺/MnO₂ 산화·환원종은 산성 전해질에 주로

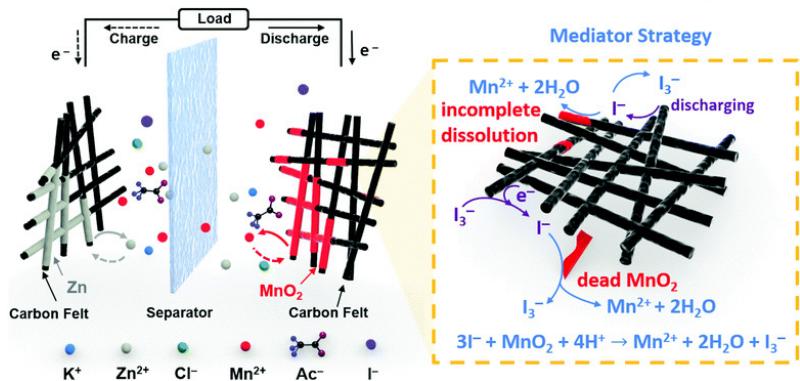


그림 2. 아연-망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리 내 KI 매개체 전략 및 메커니즘.

용해되어 사용한다. 이 때, 1.22 V의 높은 산화·환원 전위를 보이고 2전자 전달 반응으로 높은 에너지 밀도 구현에 유리한 특성을 보인다. 하지만, 고체화된 MnO_2 는 불완전한 용해에 따라 가역성이 낮고 전극에 박리된 dead MnO_2 는 비가역종으로 여겨져 셀 면적 용량을 줄이고 Mn^{2+} 이온의 산화 반응을 방해하여, 전체적인 셀 성능 저하의 원인이 된다. Lei et al.은 MnO_2 용해를 촉진하고 박리된 MnO_2 로부터 빠져나온 용량을 복구하기 위한 ‘매개체’를 도입하는 전략을 제시했다(그림 2). 아이오딘 이온 (I^-) 매개체는 용해가 어려운 고체 MnO_2 를 Mn^{2+} 로 효과적으로 환원시키고 동시에 I^- 이온은 I_3^- 로 산화되며, 이후 다시 I^- 로 환원되어 가역적인 사이클 특성을 보였다. 매개체 전략을 도입한 아연-망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리는 가

역성이 우수하였으며, 50 mAh cm^{-2} 의 고전류밀도에서도 50 cycle 이상 안정적인 작동을 달성하였다. 또한, 다른 증착 기반 수계 하이브리드 레독스 플로우 배터리 시스템에도 도입하여 우수한 비용률을 구현할 수 있는 가능성을 제시하였다.

고전압 구현을 위하여 바이폴라 멤브레인 시스템을 도입한 수계 아연-망간 배터리에 대한 연구이다. 바이폴라 멤브레인은 내부에 물을 분해하는 촉매가 함유되어, 플로우 배터리에 적용할 경우 물이 수소 이온과 수산화물 이온으로 분해되어 각 전극으로 이동하며 전해액의 pH를 일정하게 유지해주는 역할을 한다. 바이폴라 멤브레인이 적용된 사례에서 아연 기반 전지는 낮은 출력 전압과 느린 kinetic으로 인해 제한적인 에너지 밀도를 가져 상용화에 어려움이 있다. 이에, Chao et al.은 안

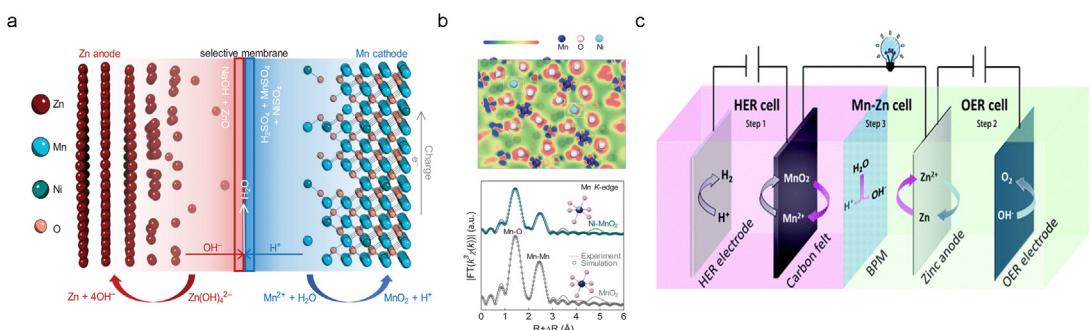


그림 3. 바이폴라 멤브레인 시스템이 적용된 수계 아연-망간 하이브리드 배터리. a. 수계 아연-망간 배터리 모식도. b. 니켈 이온 첨가에 따른 비편재화 (DFT calculation) 및 Mn-O 산화상태 변화 (EXAPS). c. 산화·환원 ‘원종제’ 전략이 도입된 수계 아연-망간 하이브리드 배터리 모식도. [2019, 4, 969].

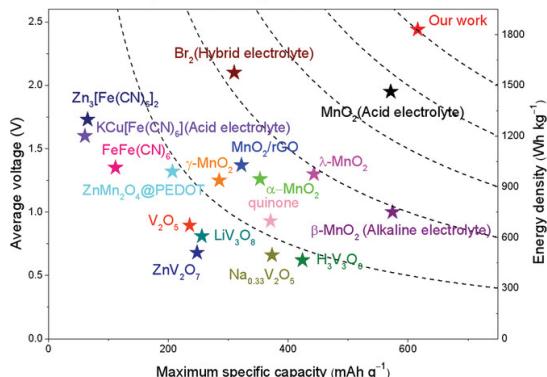


그림 4. 아연 기반 레독스 플로우 배터리 및 산-알칼라인 전해질 기반 아연-망간 배터리 비교.

정적으로 3.4 V 이상의 ESW 구현이 가능한 고속, 고전압 아연-망간 하이브리드 수계 배터리를 보고 했다(그림 3a). 망간 활물질의 가역성을 향상시키는 전략으로 제시한 방안은 양극 전해액 내 소량의 니켈 이온을 첨가하여 Ni 도펀트의 원자 거동을 규명하였다. 본 문헌에 따르면, MnO₂로의 산화 과정 시, Ni 이온은 강한 전기 음성도를 바탕으로 Mn-Ni-O 결합을 형성하며, 이에 따른 향상된 활성 전자 상태와 전하 비편재화를 나타냈다. 또한, 반응 경로를 추적하는 시뮬레이션을 통하여 Ni 도펀트 주변 활성 산성 영역에서 촉진된 전하 이동에 의해 강화된 전기화학적 거동을 밝혔다(그림 3b). 결과적으로 바이폴라 멤브레인을 도입한 아연-망간 수계 배터리는 50 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 19 kW kg⁻¹의 전력 밀도와 650 Wh kg⁻¹의 최대 에너지 밀도를 기록하며 획기적으로 향상된 성능을 보였다. Haung et al.은 수소 및 산소 발생과 더불어 양극 및 음극 활물질의 산화·환원 반응을 복합적으로 활용한 산화·환원 ‘완충제’ 전략을 선보였다(그림 3c). 단계별 산화·환원 반응을 살펴보면, HER 및 망간 전극은 산성 전해질 환경에 있으며 HER 과정에서 Mn²⁺는 MnO₂로 산화되는 데, 이는 망간 전극의 충전 과정에 해당한다 (Step 1). OER 및 아연 전극은 알칼라인 전해질에 있으며 OER 과정에서 Zn²⁺ 이온은 금속 아연으로 환원되는데 이는 아연 전극의 충전 과정에 해당된다

(Step 2). 바이폴라 멤브레인이 적용되었고, 충전된 수계 아연-망간 하이브리드 배터리는 10 mA cm⁻²에서 1.72 V의 작동 전압을 보였다 (Step 3).

다음으로 이중 멤브레인 시스템이 도입된 아연-망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리에 대한 소개이다. 이중 멤브레인 시스템은 아연 및 망간 활물질의 전위차를 효과적으로 활용하기 위해 양이온 교환막 (cation exchange membrane, CEM)과 음이온 교환막 (anion exchange membrane, AEM)이 동시에 도입된 시스템이다. 멤브레인 사이에는 각 전해액의 pH를 유지하도록 도와주는 짹이온들이 함유되어 있어 충전 및 방전 과정 시, 이온 교환막을 통하여 이동하고 pH 조성을 일정하게 유지하게 한다. 안정적으로 구동 가능한 이중 멤브레인 시스템이 도입된 아연-망간 하이브리드 레독스 플로우 배터리는 3 V까지 ESW 까지 확장하였으며, 이는 일반적인 아연 망간 이온 배터리보다 1 V 이상 높은 작동 전압을 보였다 (그림 4). 최종적으로 1500 사이클동안 98.4%의 방전 용량 유지율과 97.5%의 높은 쿨롱 효율을 선보였다.

5. 맺음말

아연 기반 하이브리드 레독스 플로우 배터리는 다양한 양극 활물질 및 고전압 구현을 위한 바이폴라 멤브레인, 이중 멤브레인 시스템 도입 등의 연구가 제시되고 있다. 최근, 아연-망간 배터리는 고전압 구현을 위하여 앞서 언급한 멤브레인이 도입된 시스템이 활발히 보고되고 있으나, 플로우 배터리가 아닌 스태틱 배터리로 응용되어 대용량 저장 장치로 응용했을 때, 실질적인 용량 구현에 한계가 있어 플로우 배터리와의 연계가 필요하다. 이번 특별 기획을 통해 수지상이 저감된 아연 음극과 아연 기반 하이브리드 레독스 플로우 배터리를 효과적으로 활용할 수 있는 양극 활물질 및 시스템에 관한 연구가 활발해지길 희망한다.