

# 전지의 종류 및 개요 I - 1차 및 2차전지

---

■ 과목명: 연료전지이론

대구가톨릭대학교 에너지신소재공학과  
한윤수

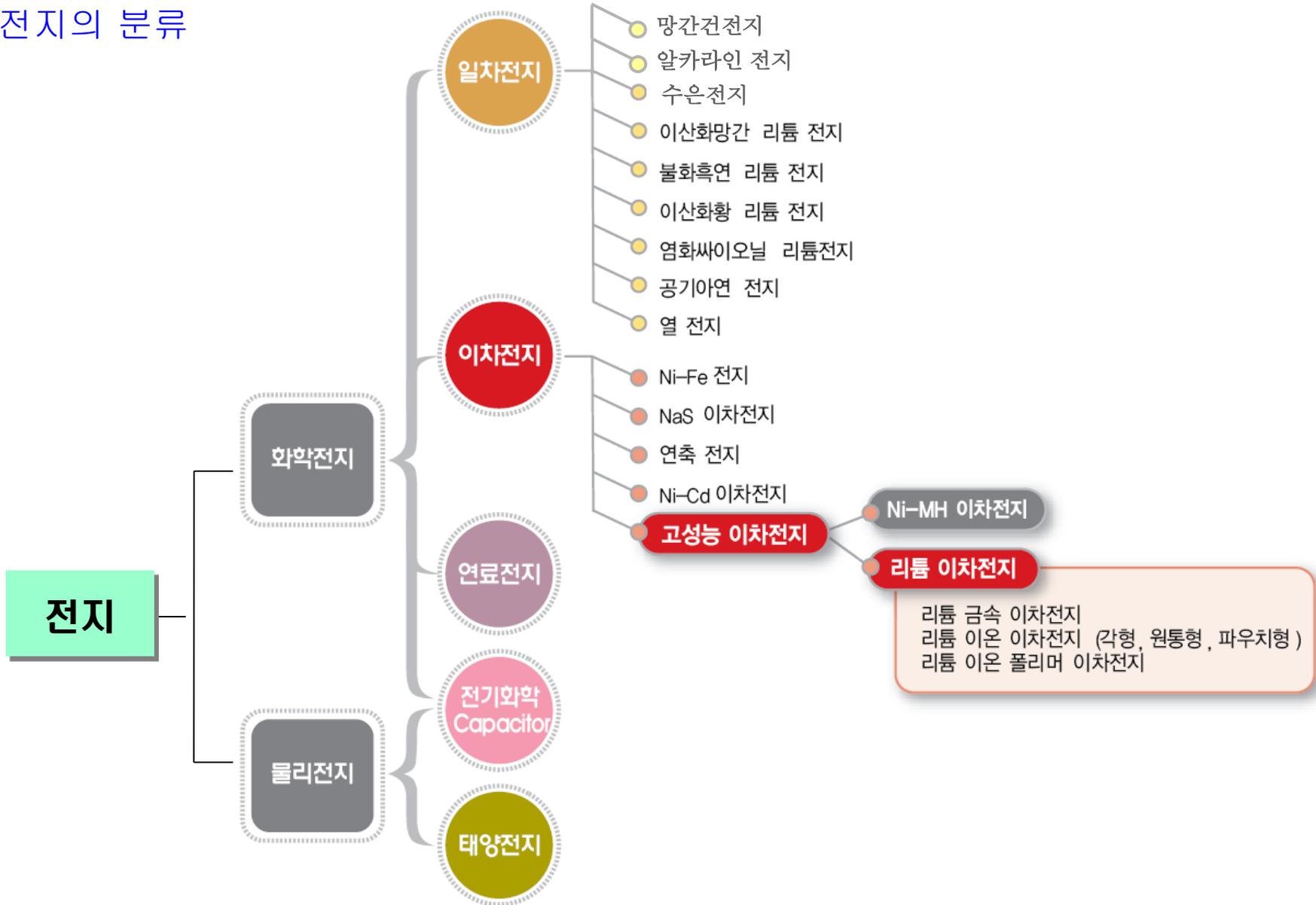
# 목 차

1. 전지의 종류
2. 일차 전지
3. 이차 전지

# 1. 전지의 종류

# 1. 전지의 종류

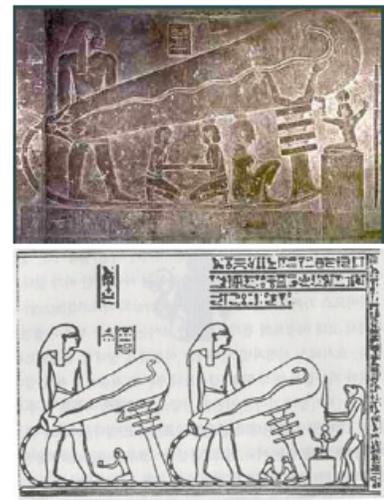
## ■ 전지의 분류



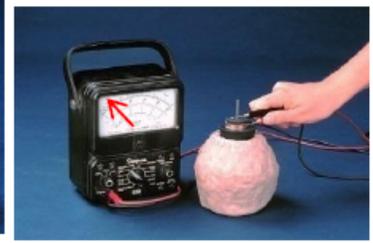
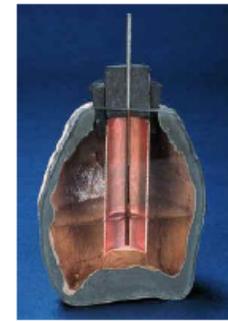
# 1. 전지의 종류

1800 Volta Battery (Cu/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Zn)
1836 Daniell Battery (Cu/CuSO <sub>4</sub> /ZnSO <sub>4</sub> /Zn)
1859 Lead Acid Battery (PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Pb)
1868 Leclanche Battery (MnO <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> Cl·ZnCl <sub>2</sub> /Zn)
1882 Alkaline MnO <sub>2</sub> Battery (MnO <sub>2</sub> /KOH/Zn)
1883 Silver Oxide Battery (Ag <sub>2</sub> O/KOH/Zn)
1889 Ni-Cd Battery-Junger Battery (NiOOH/KOH/Cd)
1889 Ni-Zn Battery (NiOOH/KOH/Zn)
1901 Ni-Fe Battery-Edison Battery (NiOOH/KOH/Fe)
1917 Zinc-O <sub>2</sub> Battery (O <sub>2</sub> /KOH/Zn)
1942 Mercury Oxide Battery (HgO/KOH/Zn)
1947 Sealed Ni-Cd Battery (NiOOH/KOH/Cd)
1949 Commercial Alkaline MnO <sub>2</sub> Battery(MnO <sub>2</sub> /KOH/Zn)
1962 Sealed Ni-H <sub>2</sub> Battery (NiOOH/KOH/H <sub>2</sub> )
1970 Commercial Primary Li Battery (Non-aqueous Electrolyte)
1973 Li/MnO <sub>2</sub> Battery (MnO <sub>2</sub> /LiClO <sub>4</sub> (organic electrolyte)/Li)
1981 Invention of Li/C-composite (Ion) Battery
1990 Commercial Sealed Ni-MH (NiOOH/KOH/MH)
1991 Commercial Li Ion Battery (LiMO <sub>2</sub> /Organic Electrolyte/C)
20XX Novel battery system by Korean?

❖ Volta battery @ 1800 ❖ Egypt 하트르신전



❖ Baghdad battery @ B.C 200



## 2. 일차 전지

## 2. 일차전지

- 일차전지: 방전기능만 작동하여 충전하여 사용할 수 없는 전지 즉 반복 사용이 불가능한 전지
  - 망간 건전지, 알카라인 전지, 수은전지, 리튬계 전지 등

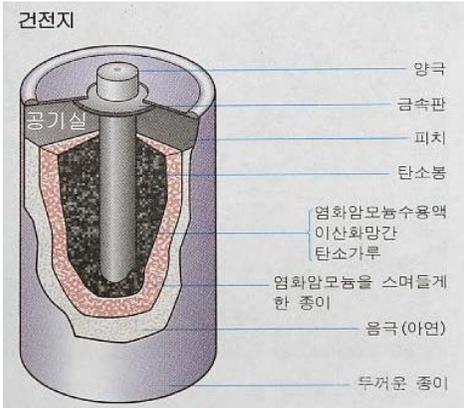
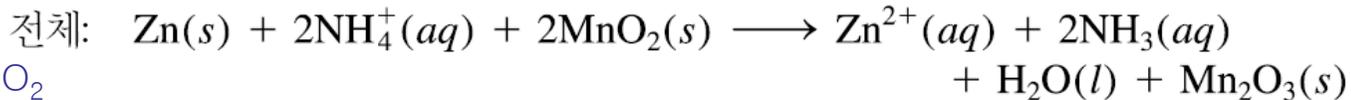
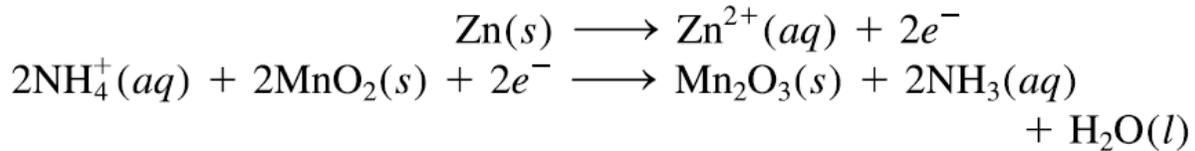
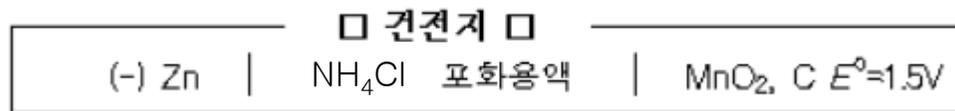
### 1. 건전지 배터리 (망간전지 혹은 망간 건전지)

- 이산화망간을 양극 작용(활) 물질, 아연을 음극 작용(활) 물질, 염화암모늄 또는 염화아연 등의 중성염 수용액으로 구성된 전지
- 소모 전류가 적으면서 오랜 시간 사용하는 탁상 시계, 리모콘 등은 망간 건전지가 적절

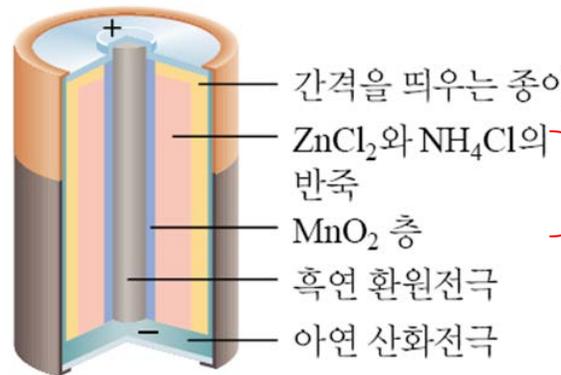
Anode(-극): 아연판

산화전극:  
환원전극:

Cathode(+극): C/MnO<sub>2</sub>



※ 화학 반응시 완전 제거하지 못하는 가스를 저장할 공기실과 발생하는 물로 인해 전해질이 흘러내리지 않도록 피치(타르·원유 등의 증류 후에 남은 끈적끈적한 검은 물질)로 막고 있다.



(진한 NH<sub>4</sub>Cl 수용액을 적신 종이 혹은 솜)

환원복합체

회중 전등이나 트랜지스터 라디오에 사용되는 건전지의 단면. 실제로 전지는 완전히 건조하지 않고 축축한 전해질 반죽으로 되어 있다.

※ 출처: 화학교재연구회 옮김, 레이먼드 창 의 기본일반화학 제6판, 사이플러스(2010).

# 2. 일차전지

## 2. 알카라인 전지

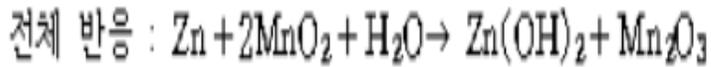
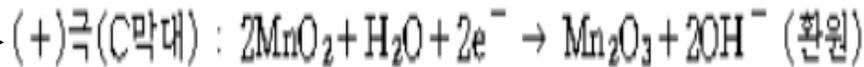
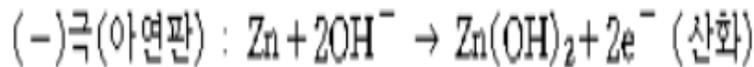
- 망간 건전지의 전해액을 KOH 수용액으로 교체하여 Power를 강화시킨 전지

- 소모 전류가 큰 카메라, 장난감, 카세트 등에는 알카라인 전지가 적절

- 망간 건전지와 알카라인 전지비교

---	망간건전지	알카라인 건전지
공칭전압	1.5V	1.5V
전기화학 시스템	아연-이산화망간	아연-이산화망간
양극활물질	이산화망간(MnO <sub>2</sub> )	이산화망간(MnO <sub>2</sub> )
전해액	염화아연(ZnCl <sub>2</sub> )수용액 염화암모늄(NH <sub>4</sub> Cl)수용액	수산화칼륨(KOH)수용액
음극활물질	아연(Zn)	아연(Zn)
전지용기	아연관	철제관
사용온도범위	-5°C~55°C	-18°C~55°C
충전	불가능	불가능
특성	가격이 저렴 연속방전 보다 간헐방전 조건에서 수명이 길다	중부하에 적합
용도	리모콘, 인터폰, 라디오, 카세트, 완구, 강력라이트, 벽시계	리모콘, 액정TV, 인터폰, 헤드폰, 스테레오라디오, 카세트, CDP, MP3, 완구, 전자게임기, 디지털카메라, 강력라이트, 전기면도기, 도어락

Anode: 산화전극



Cathode (환원전극): C/MnO<sub>2</sub>

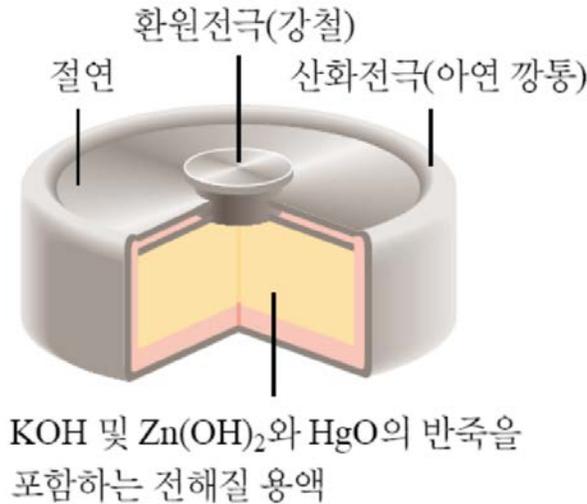
□ 알카라인 건전지 □



## 2. 일차전지

### 3. 수은전지

- (-)극의 활물질은 아연-수은 아말감, (+)극의 활물질은 산화수은(HgO)판
- 전해질은 HgO와 수산화칼륨(KOH) 혹은 NaOH의 혼합물을 사용
- 1.35V의 전압을 보이며, 수명이 5% 남을 때 까지도 안정적인 전압을 유지  
(환원전극에서 HgO의 환원에 의해 금속 Hg이 생성되어 내부저항이 낮아지기 때문)
- Hg 생성하므로 환경오염 문제 발생

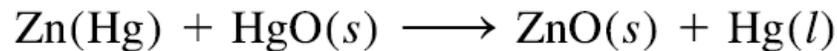
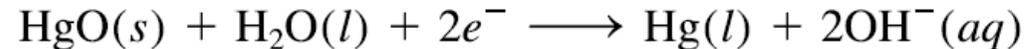
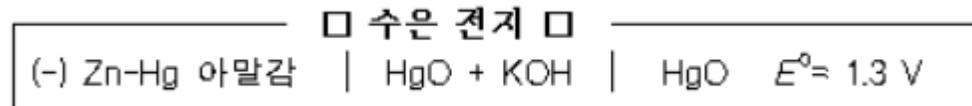


Anode: (-)극

산화전극:

환원전극:

Cathode: (+)극 전체:



### 3. 이차 전지

# 3. 이차전지

## 1. 이차전지 개요

- 이차전지: 충전과 방전을 500회 이상 연속적으로 반복 사용이 가능한 반영구적 화학전지 (이차전지는 전기에너지를 화학에너지로 변환하여 저장해 두는 소자임)
  - 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈수소전지
  - 리튬계 이차전지: 리튬 금속이차전지, 리튬이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지
- 2차전지는 한 개의 전극에서 충전과 방전이 모두 일어남. 따라서 산화전극(Anode, -극)과 환원전극(Cathode, +극)의 구별은 방전반응을 기준으로 함.
- 2차전지 산업에서 방전반응 기준으로 산화전극(Anode, -극)은 음극으로 번역되며, 환원전극(cathode, +극)은 양극으로 번역됨.

## 2. 납 축전지

- 밀도가 1.25 g/mL 정도인 황산 용액에 (-)극 활물질로 Pb판을, (+)극 활물질로 산화납(PbO<sub>2</sub>)을 입힌 금속판을 넣어 만든 전지
- 1개당 기전력 약 2.1V. 여러 개를 직렬로 연결하여 12V, 24V로 만들어 사용
- 납축전지는 이차전지로서 충전과 방전을 500회 이상 연속적으로 반복 사용이 가능한 반영구적 화학전지 임 [이차전지로는 납축전지 외에 니켈-카드뮴전지, 니켈수소전지, 리튬계 이차전지(리튬 금속이차전지, 리튬이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지) 등이 있음]
- 방전: (+)극과 (-)극에서 모두 불용성 물질인 PbSO<sub>4</sub>이 생성되며, 황산 용액의 농도가 묽어 짐

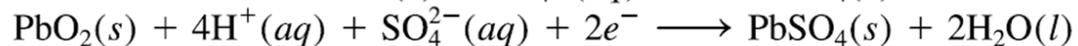
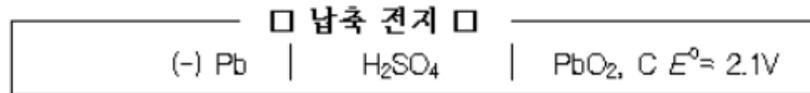
Anode: (-)극

산화전극:

환원전극:

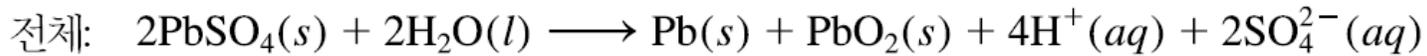
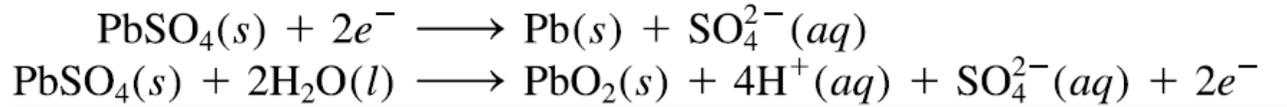
Cathode(+극)

전체:

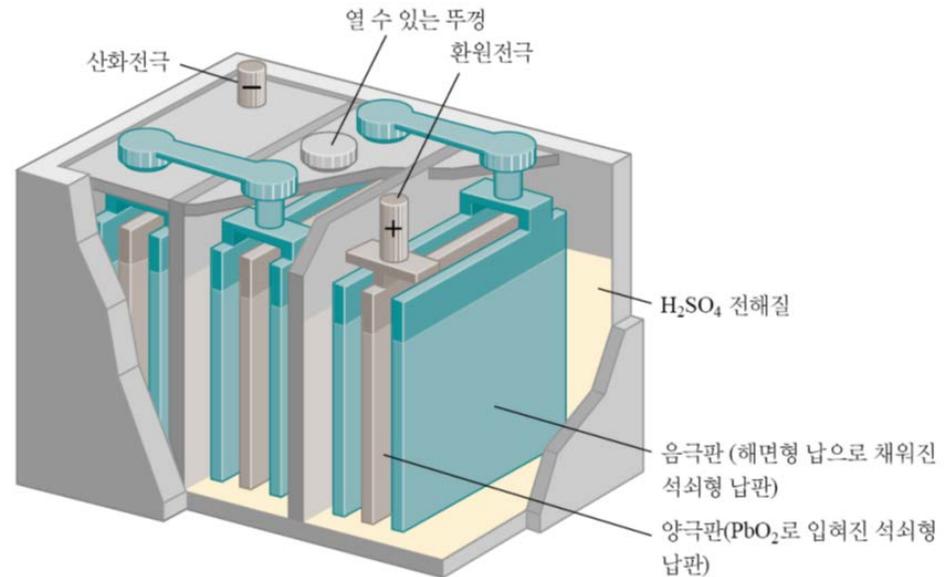


### 3. 이차전지

- 충전(전기분해 반응): 축전지의 전압이 1.8V 이하로 떨어지기 전에 외부에서 직류전원을 인가하면 역반응이 진행되어 기전력 회복, 황산의 농도가 진해짐



- 납축전지의 방전여부는 황산의 밀도를 측정하여 확인 가능(방전과정에서 황산이 소모 되므로)
- 겨울철에 온도가 내려가면 전해질의 점도가 상승하고, 이온의 이동이 느려져서 정상작동 되지 않음 (겨울철 자동차 시동이 잘 걸리지 않는 이유)



납축전지의 내부 단면. 정상적인 작동 조건에서 황산 용액의 농도는 질량으로 대략 38%이다.

※ 출처: 화학교재연구회 옮김, 레이먼드 창외의 기본일반화학 제6판, 사이플러스(2010).

## 3. 이차전지

### 3. 니켈카드뮴(Ni-Cd)전지

- 양극활물질은 니켈 수산화물, 음극활물질은 카드뮴을 사용, 전해액은 수산화칼륨 수용액을 사용
- 니켈카드뮴전지는 최근까지 가장 널리 사용되던 충전식 전지
- 전동공구, 완구, 저가의 전자제품 등에서 시장을 형성하고 있음
- 니켈카드뮴 전지의 음극에서 사용하는 카드뮴이 공해물질이고, 완전히 방전한 후 충전 하여야 하는 단점이 있어 시장이 점차 축소되고 있음

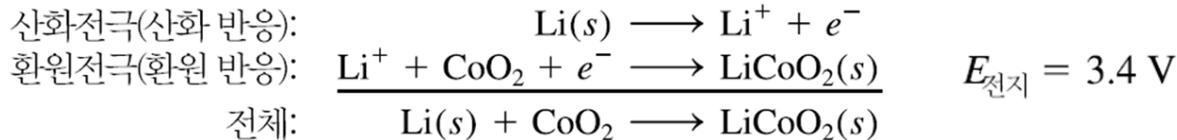
### 4. 니켈수소(Ni-MH)전지

- 양극활물질은 니켈 수산화물, 음극활물질은 수소저장 합금을 사용하고 전해질은 알카리 수용액 사용
- 니켈수소 전지의 전압은 1.2V이고, 전기용량은 니켈카드뮴전지보다 약 1.7배 크며,
- 500회 이상의 총방전이 가능하고, 작은 내부저항과 함께 전압변동이 적어 대전류 방전을 특징
- 대전류 방전특징으로 휴대형 전자제품에 주로 사용되어 왔음(워크맨, 디지털 카메라, 노트북 PC, 캠코더 등에서 사용)
- 최근 리튬이온(Li-ion) 전지가 안정화되면서 향후 니켈수소전지는 특수제품을 제외한 곳에서 더 이상 사용되지 않을 것으로 예상되고 있음

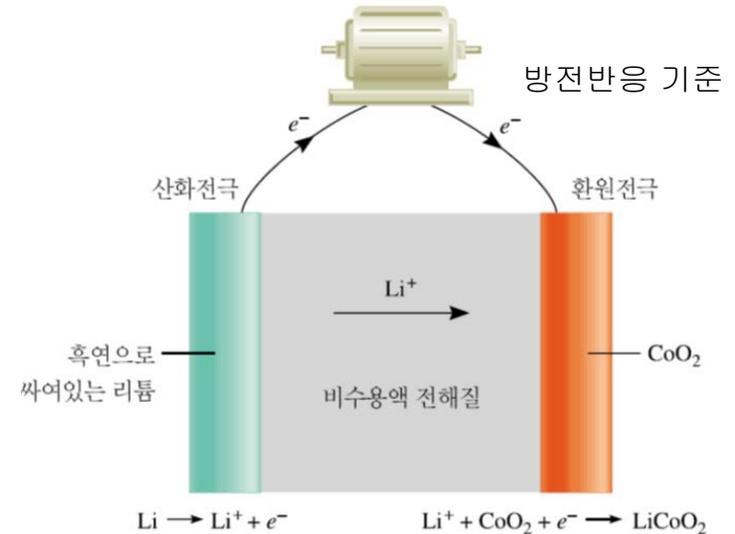
# 3. 이차전지

## 5. 리튬이온(Li-ion)전지

- 작고 가벼우면서도 에너지 밀도, 출력특성, 장시간 사용 등 성능 면에서 가장 우수한 특성을 가지며, 현재 가장 많이 이용
- 양극에는 활물질로 리튬코발트산화물 또는 리튬망간산화물을 사용하며, 음극에는 활물질로 탄소(카본)를 사용하고, 전해질은 액체전해질을 사용한다.
- 휴대전화, 캠코더, 디지털 카메라, 노트북 PC, MD 등에 사용되고 있으며, 초박형이나 가공성을 요구하지 않는 분야에서 많이 사용되는데, 평균 3.7V의 높은 작동전압으로 각종 휴대전화의 소형 경량화를 가능케 하였고, 통상 500회 이상의 충방전 반복이 가능
- 리튬이온전지는 폭발 위험이 있기 때문에 보호회로가 장착된 PACK 형태로 판매되고 있는데, 위험성만 제거되면 가볍고 높은 전압을 갖고 있어 향후 가장 많이 사용될 것으로 전망
- 리튬이 가장 큰 음의 표준환원전위(표 19.1)를 가지고 있어서 가장 큰 환원력을 나타냄
- 또한, 리튬은 가장 가벼운 원소이므로 전자 1 mol을 생성 시키는데 리튬 6.941g(몰질량)만 필요

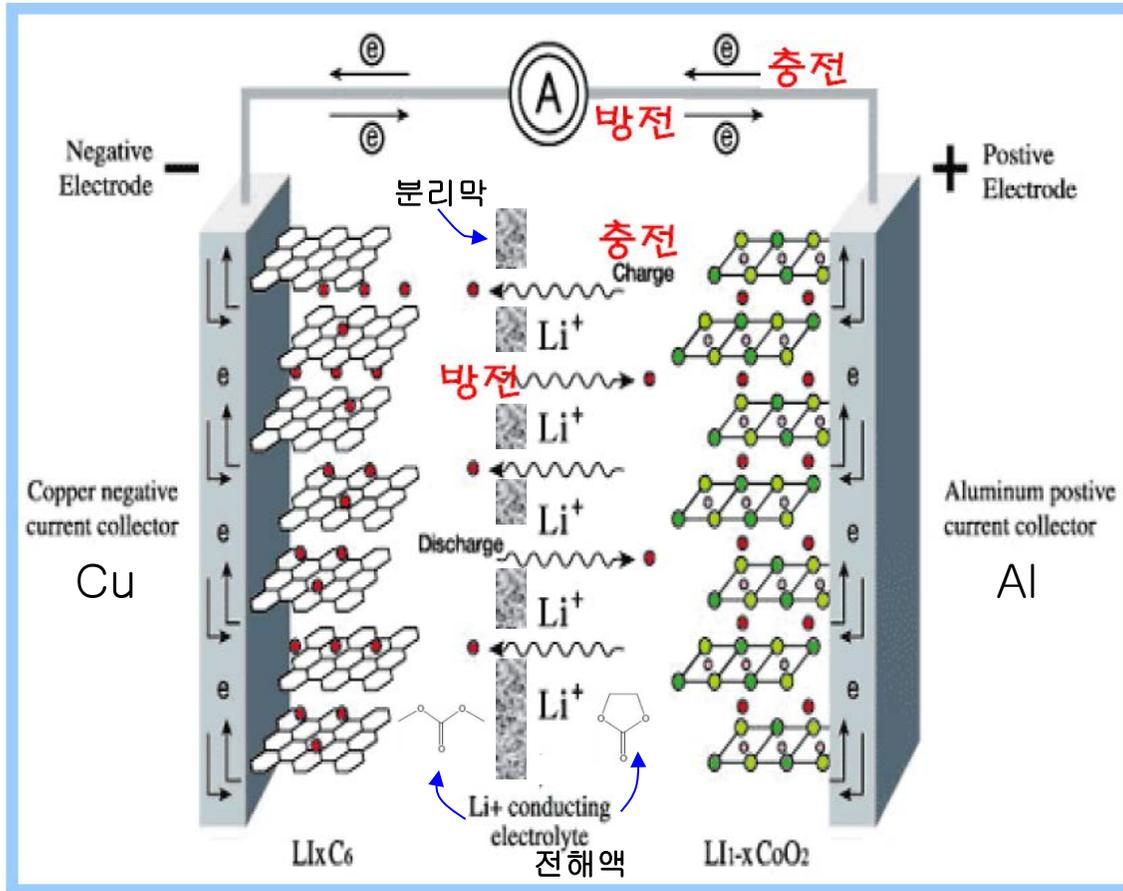


리튬 이온 배터리. 흑연으로 싸여있는 리튬 원자는 산화전극으로 작용하고,  $\text{CoO}_2$ 는 환원전극으로 작용한다. 배터리가 작동하는 동안,  $\text{Li}^+$  이온은 산화전극에서 환원전극으로 비수용성 전해질을 통하여 이동하는 반면에, 전자는 산화전극에서 환원전극으로 외부로 흘러서 회로가 완성된다.



# 3. 이차전지

- 리튬 이온 이차전지 원리



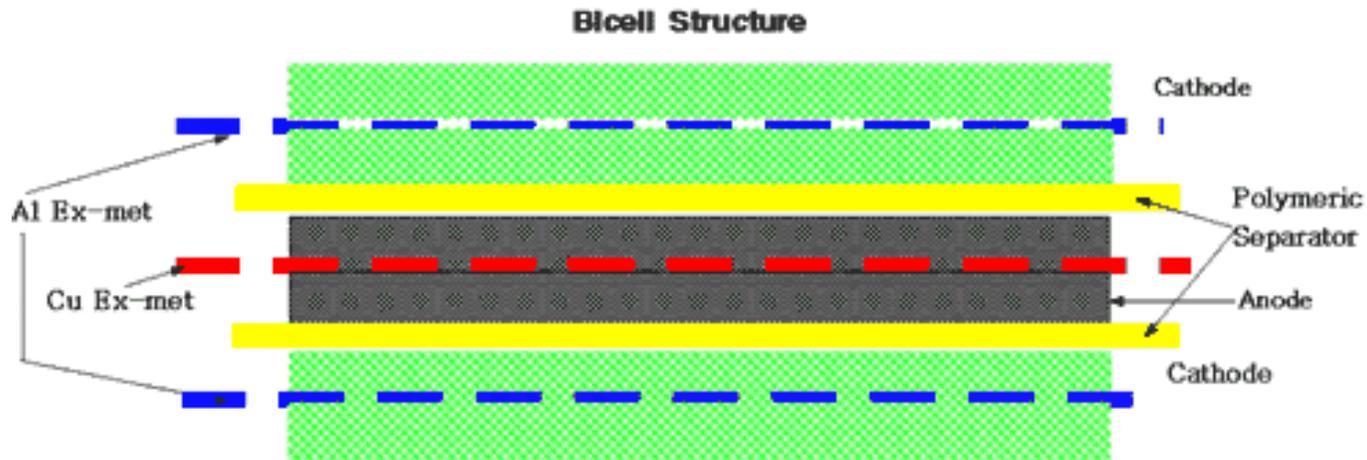
- ※ 방전과정
  - 산화전극(Anode, 음극)
    - :  $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$
  - 환원전극(Cathode, 양극)
    - :  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
  - Overall Reaction
    - :  $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$
- ※ 충전과정: 상기 방전과정의 역반응이 진행



# 3. 이차전지

## 6. 리튬이온 폴리머전지

- 전극물질은 리튬이온 전지와 같이 음극활물질로 탄소(카본)를 사용하고, 양극활물질로 리튬코발트산화물 또는 리튬망간산화물을 사용하지만, 전해질은 고분자 전해질을 사용
- 전지의 형상을 원형과 각형을 비롯한 다양한 모양으로 유연하게 만들 수 있는 장점이 있음
- 초박형, 경량화가 가능하며, 전해질로 폴리머를 사용함으로써 안전성이 뛰어나고, 리튬이온전지에 필수적인 보호회로가 불필요하므로 저가격화를 실현할 수 있는 등 많은 장점이 있음
- 리튬이온 전지에 비해 체적에너지밀도가 떨어지고, 제조공정이 비교적 복잡하여 가격이 높음



- Cathode :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$
- Anode : Carbon, Graphite
- Electrolyte : Hybrid Polymer
- ※ Thickness of 1 Bicell : 0.6 mm

### 3. 이차전지

#### 7. 주요 이차 전지의 특성 및 구성재료

특성	Ni-Cd	Ni-MH	LIB	LIPB	LPB
정극활물질 (양극활물질)	NiOOH	NiOOH	LiM <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	LiM <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	유기메캡탄, 칼코겐 화합물, 전도성 고분자 등
부극활물질 (음극활물질)	Cd	MH	Carbon	Carbon	Li-metal
전해액	KOH/H <sub>2</sub> O	KOH/H <sub>2</sub> O	LiX/유기용매	LiX/고분자 전해질	LiX/고분자 전해질
작동전압(V)	1.2	1.2	3.6	3.6	2.0~3.6
수명(회)	1000	1000	1200	1000	>200
자기방전율 (%/월)		20~25	<10	<<10	<<10
환경오염 물질함유	Yes	Yes	No	No	No
중량당 에너지밀도 (Wh/kg)		65	120	100	>200
체적당 에너지밀도 (Wh/l)	160	240	280	220	-
주요생산업체	Sanyo, Toshiba	Matsushita, Sanyo, Toshiba	Sony, Sanyo, Matsushita	Valence, Ultralife	

# 3. 이차전지

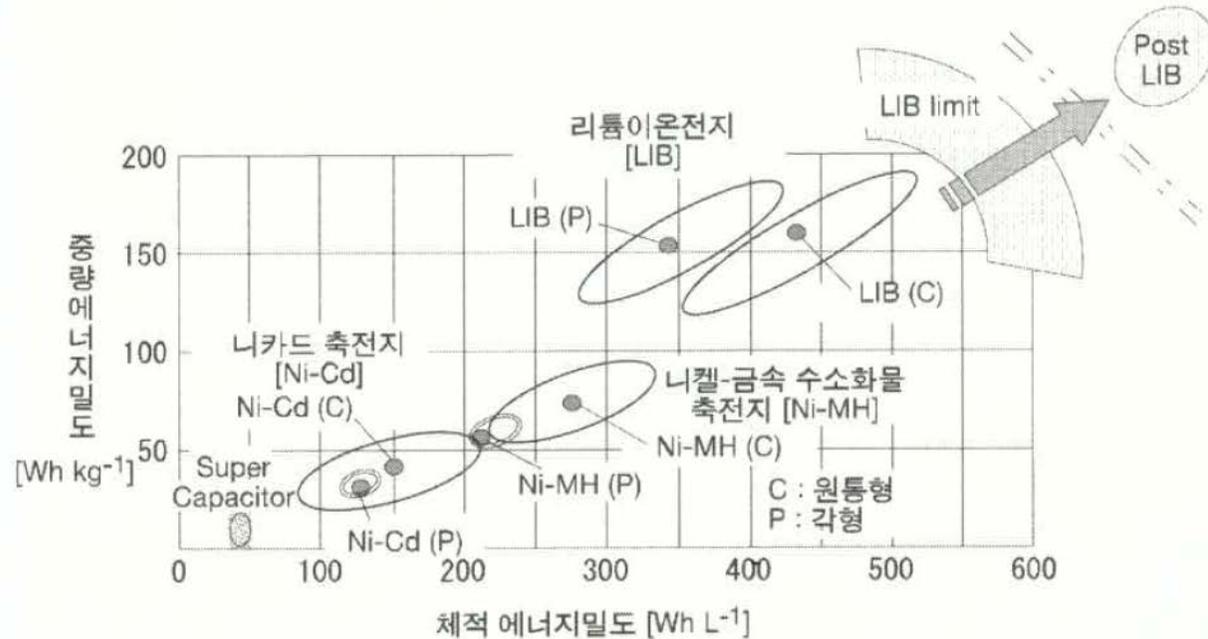
## 8. 시판되는 주요 이차 전지의 에너지밀도

전지	상품화	에너지밀도			
		현재 [Wh/kg]	이론값 [Wh/kg]	현재 [Wh/L]	이론값 [Wh/L]
납축전지 Pb/PbO <sub>2</sub> *	1859년	30~50	161	50~100	720
니카드 Cd/NiCOOH	1899년	65 (31%)	209	210 (28%)	751
니켈수소 LnNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> /NiOOH	1990년	90 (33%)	275	340 (30%)	1134
리튬이온 LiC <sub>6</sub> /LiCoO <sub>2</sub> **	1991년	170 (47%)	360	460 (34%)	1365

원통형 (17~18mm<sup>D</sup> × 60mm<sup>H</sup>의 값, 2001년 1월)

\*: 대형 각형 \*\*: Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>까지 충전

이론 에너지밀도는 양극·음극 활물질의 양만으로 계산한 값



**감사합니다.**