

에너지 저장 기본원리와 리튬 이온 이차전지용 전극재료 동향

박철완

전자부품연구원 나노정보에너지 연구센터

I. 도 입

선사시대 이후 인간의 역사가 역사시대에 접어들면서 문명의 진보는 에너지의 발전과 그의 케를 같이 해왔다고 하여도 무리가 아닐 정도로 에너지의 역사와 직간접적으로 밀접한 관계를 맺어왔었다고 할 수 있다. 자연계에 존재하는 에너지원의 종류는 수 없이 많다. 사실상 자연계에 존재하는 대부분의 것이 고유한 에너지 준위를 가지고 있다는 측면에서 에너지 덩어리라 할 수 있다. 본 원고에서는 이차전지용 전극 소재에 대해 논할 것이나 이차전지용 전극소재 자체가 크게 보았을 때 에너지 저장 소재의 일종이므로, 에너지 형태에 대해 기본적인 부분을 먼저 논의하여 보고자 한다.

여러 에너지중에서 인간에게 유용한 형태는 역사 시대 초에는 불의 발견과 함께 사용되어진, 조리 및 난방용으로의 열에너지가 핵심적인 에너지 형태였으며, 증기기관의 발명 이후에 석탄 및 석유 같은 화석연료의 연소과정을 거쳐 운송 수단을 움직일 수 있는 기계에너지로의 변환이 가능해지면서 동력원으로 업그레이드되었다. 그리고 17, 18세기에 접어들어 일어난 에너지 혁명에 기반하여 전기의 발명이 이루어진 이후에는 전기에너지가 인간에게 가장 유용한 형태의 에너지로 대별될 수 있으며 19세기 들어 Maxwell 등 훌륭한 학자들이 전개한 그 시대의 탄탄한 전자기학이 전기에너지의 가치를 한층 더 높였다고 할 수 있겠다.

우리가 자연계에서 획득할 수 있는 에너지를

받아들이고 방출하는데 있어서 저장/변환/발생이라는 세 가지의 중요한 프로세스를 거치는 것이 일반적이다. 여기서 에너지 저장은 저장/변화/발생시킬 수 있는 형태의 에너지를 저장하는, 즉 가역적인 형태의 (1회라 할지라도) 에너지 저장을 이야기한다고 할 수 있다. 에너지 저장은 다음과 같이 분류할 수 있다. 첫째는 본래 화학 포텐셜이 높은 상태에서 낮은 화학 포텐셜의 물질로 전이되면서 에너지를 내놓을 수 있다는 의미에서 모든 형태의 탄화수소를 포함한 화합물은 “에너지를 저장하고 있다”라고 정의할 수 있다. 이 경우는 대개 연소반응을 통하여 에너지가 발현 내지는 변환되게 된다. 생체내의 물질대사시 에너지원으로 분류되는 NADH, NADPH, FADH₂, ATP 등도 결합에너지에 해당하는 화학에너지의 차를 “에너지로 저장하고 있다”라고 규정하고 있다. 탄화수소의 연소과정은 반응산물이 CO, CO₂, H₂O로 귀결되어 다시 재생될 수 없는 (비가역성의) 일회성 에너지 저장상태이지만, 생체내 물질대사의 경우는 한 단계 낮은 화합물로 변화하는 형태로서 가역성이 우수한 에너지 저장상태라 할 수 있다. ATP와 같이 생체내 물질대사에서만 주로 발견되던 방식의 에너지 저장은 이미 “이차전지” 분야에서도 익숙하게 발견할 수 있다. 그래서 두 분야에서 “Cell”이란 용어가 공통적으로 쓰이는 지도 모른다 할 수 있다.

본 원고에서는 이러한 에너지 저장의 개념을 정립하고 최근 들어 각광받고 있는 분야로 에너지 저장재료가 쓰이는 대표적인 분야인 이차전지의 활물질인 전극재료에 한정하여 기술하고자 한다.

II. 에너지 저장의 개념

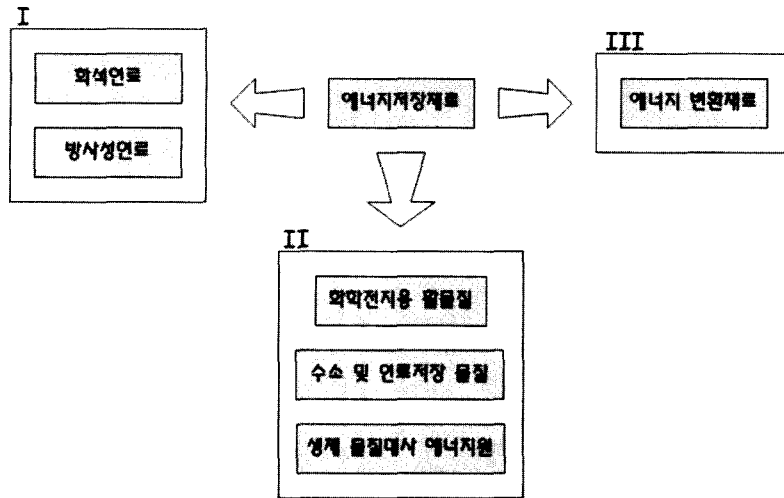
개요에서 기술한 바와 같이 에너지 저장은 생각한 것보다 넓은 범위에 걸쳐서 이루어지는 현상을 망라하여 이야기한다. 넓은 의미로 어떤 특정 재료가 참가한 화학반응에서 에너지의 출입이 일어날 수 있다면(사실 모든 화학반응은 흡열/발열(Endothermic/Exothermic) 반응으로 구분할 수 있으며 반드시 에너지의 출입이 일어난다. 다만, 역사적으로 가장 저급형태 에너지인 열에너지로 출발하였기 때문에 위와 같은 명칭이 붙어 있으며, 화학 분야가 발전함에 따라 광화학 분야에서와 같이 다른 형태의 에너지가 화학반응을 유발시키거나 열에너지 이외의 에너지가 화학반응을 유발할 수 있음이 밝혀졌다.) 그 재료는 “에너지를 저장하였다.”라고 이야기할 수 있는 것이다. 하지만, 재료들이 참여한 화학반응에서 큰 에너지의 출입이 일어날 수 있는 반응이 그리 많지 않기 때문에 실용적으로 쓸 수 있는 수준에 한하여 “에너지를 저장하였다.”라고 분류하기도 한다. 그 중 화학전지나 전기화학 커패시터(전기이중층 커패시터 혹은 슈퍼 커패시터)처럼 에너지를 저장하고 있는 시스템에 쓰이는 경우만을 한정하여 에너지 저장이라고 이야기할 수도 있지만, 연료전지나 태양전지처럼 발전의 개념에서 연료를 저장하고 있는 일종의 Fuel Cartridge에 해당하는 것도 이에 해당하며 에너지 변환용 재료의 역할(전자의 sink와 source로 쓰이는 촉매)도 에너지 자체를 직접 저장할 수는 없지만 광의의 의미에서 에너지 저장에 쓰이는 것으로 분류할 수 있다. 이차전지에 쓰이는 활물질(Active Materials)들이 바로 대표적인 에너지 저장 재료라고 할 수 있는데, 대부분이 전기화학 반응을 통하여 저장된 에너지를 발현하게 된다. 이러한 재료들은 “충간 화합물”을 형성하여 에너지저장이 가능하다는 것이 20세기 중반에 밝혀졌고 대부분의 탄소재료, 산화물, 금속 및 합금 및 전도성 고분자등이 이 방식의 에너지 저장이 가능함이 밝혀졌다.

에너지 저장의 종류는 <그림 1>에 나타낸 바와 같이 크게 세 가지로 구분할 수 있다.

- I. 에너지를 저장하고 있는 재료에 의한 것 : 예. 화석 및 방사성 연료 → 주로 연료라 통칭된다.
- II. 에너지를 저장할 수 있는 재료에 의한 것 : 예. 화학전지용 활물질, 수소 및 연료 저장 물질, 생체 물질대사 에너지원
- III. 에너지를 변환시킬 수 있는 재료에 의한 것 : 예. 에너지 변환재료

첫번째 분류인 화석 및 방사성 재료는 그 자체로 에너지준위가 높은 재료로서 화석연료의 경우 연소반응을 통하여 에너지를 발현한다. 화석연료로는 석탄 및 석유계 화합물로 이루어져 있는데, 대개의 경우 식물성 화석연료가 석탄계에 해당하고 동물성 화석연료가 석유계에 해당한다. 두 종류는 공히 주된 요소로 탄화수소로 이루어져 있기 때문에 연소과정을 통하여 산소와 결합하여 CO, CO₂, H₂O 등으로 분해되며 큰 에너지를 낸다. 방사성 연료의 경우는 방사성 붕괴과정을 거쳐 보다 안정한 물질로 변환되며 이 과정에서 비용량당 에너지의 크기가 다른 연료에 비교하여 볼 때 매우 큰 값을 가진다. 두 종류의 재료는 주로 연료라고 통칭되며 일회 사용후 소진되는 특성을 가지고 있기 때문에 “에너지를 저장하고 있는 물질”이라 할 수 있다. 화석연료의 경우 생산되는 에너지는 전기에너지 등으로 바꿀 때 열기관을 한계인 카르노 사이클에 지배받는 경우가 많아서 통상적으로 20% 이하의 효율을 보인다(물론 화석연료라 할 지라도 열기관의 원리에 따라 발전을 하지 않는 경우에는 훨씬 높은 에너지 효율을 보인다. 그 대표적인 예가 연료전지에 쓰인 경우이다.). 이 부류의 재료는 에너지 저장재료라는 용어보다 연료라는 용어가 더 익숙하지만 에너지를 발현할 수 있다는 관점에서 에너지 저장재료로 구분하였다.

두 번째 분류 중 화학전지용 활물질은 발전소에서 생산된 전기에너지를 화학에너지형태로 저장하였다가 다시 전기에너지로 변환시킬 수 있는 물질로서 “에너지를 저장할 수 있는 물질”이라



〈그림 1〉 에너지 저장재료의 분류: 에너지를 보유하고 있는 연료, 에너지를 저장할 수 있는 Fuel Cartridge용 및 리튬 이온 저장 물질, 에너지 변환물질로 구분하였다.

할 수 있다. 이 중 20세기 후반 들어 큰 관심을 받고 있는 것은 두 가지인데, 하나는 리튬 이차전지의 활물질로 쓰이는 재료들이다. 이 재료들은 가역적으로 에너지 저장 및 제거를 수 백회 이상 할 수 있어 무선 통신 기기용 휴대 에너지원에 적합하다. 리튬 이차전지용 활물질로 쓰이는 재료의 에너지 저장반응은 리튬 이온의 저장과 제거 반응에 의하여 이루어진다. 이외의 수소 및 연료저장 물질은 기존의 Fuel tank와 흡사한 개념이지만, 보다 안정적인 상태로 기체 연료를 저장할 수 있는 특징을 가지고 있다.

세 번째 분류의 에너지 변환재료는 Light Emitting Diode와 반대의 원리로 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 Diode 형태의 소자인 태양 광전지에 쓰이는 것으로 빛에너지를 흡수하여 Charge Carrier들 간의 분극에 의하여 기전력이 발생하는 방식이다. 하지만 앞에서 밝힌 바와 같이 에너지 변환재료는 자체가 에너지를 저장하고 있을 수 없기 때문에 광의 에너지 저장재료에는 포함되지만 협의의 에너지 저장재료를 이야기할 때는 따로 구분하는 것이 바람직하다. 다음 절에서는 20세기 후반부터 주목 받고 있는 분류 II의 에너지 저장 물질중에서 이차전지용 활물질인 전극 재료에 대해 구체적으로 기술하겠다.

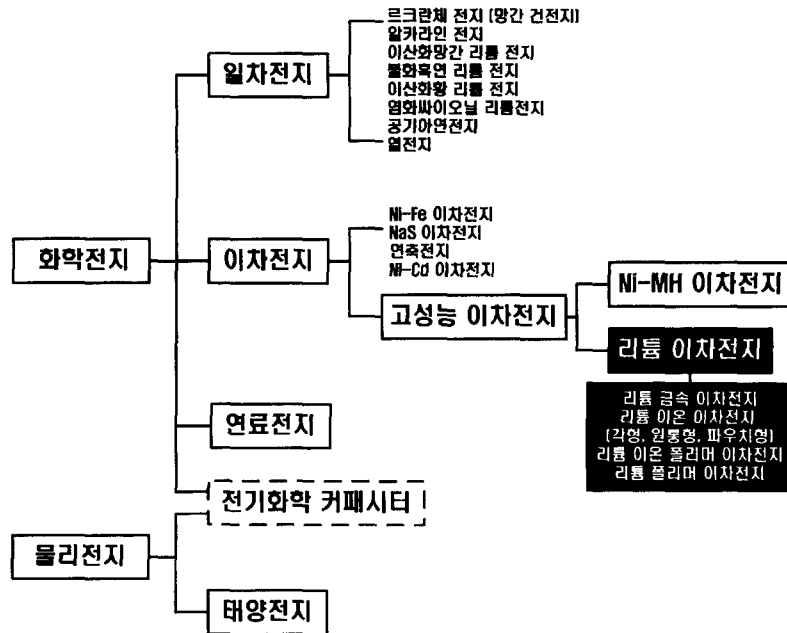
III. 이차전지용 전극 재료(활물질)

이차전지는 전기화학 반응의 가역성을 이용하여 전기에너지를 화학에너지로 저장하고 다시 전기에너지로 저장과 방출을 반복적으로 할 수 있게 한 화학전지의 일종이라고 정의할 수 있다. 이차전지가 여타 전지종들과 비교할 때 어떤 위상을 차지하고 있는지는 〈그림 2〉와 같은 전지 분류도에서 확인할 수 있다.

이차전지는 화학전지의 일종이므로, 전지 구성은 화학전지의 기본 구성원리에 따른다. 화학전지는 기본적으로 다음과 같은 구성을 가지고 있다.

1. 전극 1(양극, Cathode)
2. 전극 2(음극, Anode)
3. 전해질

(주: 여기서 주의해야 할 점은, 일반적인 전자공학에서의 notation과 이차전지의 notation은 다르다는 점이다. CRT에서는 Cathodic이란 용어가 음극이라고 번역되지만, 이차전지 분야에서는 보다 양의 전위를 발현하는 전극에 해당하기 때문에 양극이라고 번역된다.)



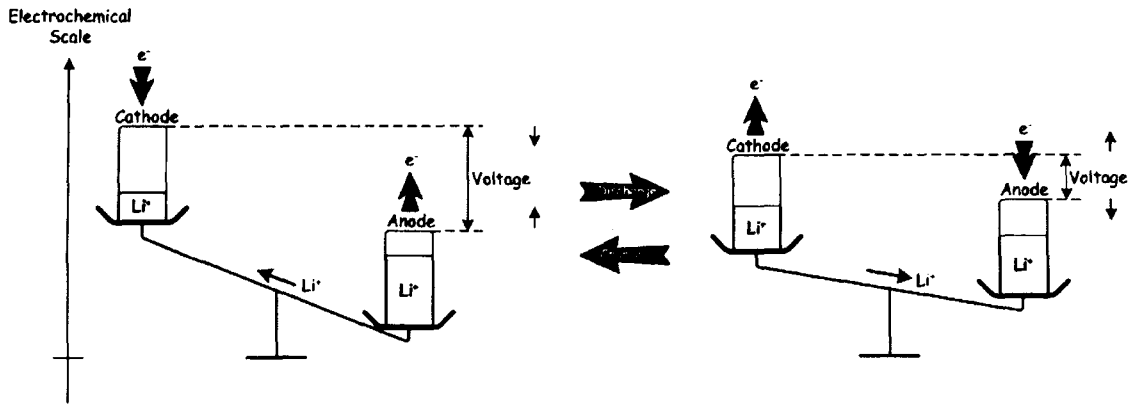
<그림 2> 전지 분류도

크게 구분하면 전극과 전해질로 구성되는 것이 화학전지라고 볼 수 있다. 전극은 기본적으로 전기화학적으로 산화/환원이 일어날 수 있는 물질을 핵심소재로 하여 구성되어 있으며 전해질은 전지내의 전기 흐름(Electric flow)을 완성시켜 주기 위한 이온 전도성 매질이라 볼 수 있다.

여기서 이차전지용 활물질은 전극을 구성하는 핵심 전극재료로서, 전기화학적으로 산화/환원이 일어날 수 있는 물질에 해당한다. 전지종에 따라서 활물질이 전해질에 용해되어 있는 형태도 있으며, 전극에 합제 형태로 존재하는 경우도 있다.

리튬 이온 이차전지는 일본의 SONY Engerytec에서 상용화한 세계 최고의 전지시스템이다. 리튬 이온 이차전지는 1980년대에 제안된 rocking chair 개념에 근거하여 설계되었으며 이 개념에 따르면 음극과 양극 활물질은 리튬 이온을 흡수/배출할 수 있는 이온 및 전자전도성 매질로 구성되고 전해질(액체 및 고체)은 이온 전류가 흐를 수 있는 이온 전도성 매질로 구성되어 있으며 사용된 양극 활물질의 전극전위가 리튬금속의 것에 대해 noble한 쪽의 값을 가져야 한다. 그렇다면

리튬 이온이 제거된 상태로 초기충전시 리튬 이온을 흡수할 수 있는 부류의 양극 활물질은 MnO_2 , $LiMn_2O_4$, V_xO_y , Carbon, $(CF)_n$, Polyaniline, Polypyrrole, Polyacene 등을 들 수 있으며 리튬 이온이 흡장된 상태로 초기충전시 리튬 이온이 제거될 수 있는 부류의 것은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 과 그들의 고용체 화합물이 있다. 또 음극 활물질은 양극활물질과 상보적인 형태를 가지면서 전위가 리튬의 전극전위에 가까운 값을 가져야 하는데 MnO_2 와 같은 재료는 Li_xAl 같이 초기충전시 리튬 이온을 제거할 수 있는 재료가 짝이 되어야 하며, $LiCoO_2$ 같은 재료는 탄소재료나 SnO_x 같은 산화물로 초기충전 때 리튬 이온이 저장될 수 있는 매질이 짝을 이루게 된다. 현재 상용화되어 있는 리튬 이온 이차전지는 SONY Engerytec에서 채택하였던 시스템을 그대로 따르고 있는데 거기서 일부 제조사가 탄소재료를 흑연질 재료로 바꿔 쓸 뿐이다. 이에 맞서 1996년도에 Fuji Photo Film의 자회사인 Celltec에서 ATCO(amorphous tin composite oxides)를 음극으로 사용한 새로운 시스



〈그림 3〉 리튬 이온 이차전지의 Rocking Chair 개념을 설명하기 위하여, 각 전극의 Li^+ 이온량을 수조의 높이로, 에너지 준위를 저울의 밸런싱으로 비유하여 설명한 개념도임. 왼쪽의 그림은 충전된 상태에서 방전될 때 일어나는 현상을 지시하고 있으며, 오른쪽 그림은 방전상태에서 충전될 때 일어나는 상황을 지시하고 있음.

템을 제안하였으나 별 성과를 거두지 못한 상태이다. 또 새로운 양극재료로 LiCoO_2 이외에 $\text{LiCo}_x\text{MyO}_2$ 나 LiMn_2O_4 등 몇몇 후보들이 나섰지만 아직은 요원한 상태라 할 수 있다.

최근 들어, 폴리머 이차전지 트레이드 마크를 가지고 제안되고 있는 리튬 이온 폴리머 이차전지들은 전지의 구성상 90% 이상 리튬 이온 이차전지와 같으며 무엇보다 전극재료는 리튬 이온 이차전지와 100% 동일한 것이 사용되고 있기 때문에 별도로 논의할 필요는 없을 것으로 보인다.

리튬 이온 이차전지의 충방전은 소위 “Rocking Chair” 개념에 근거하여 구성되어 있다고 볼 수 있다. 여기서 이야기하는 “Rocking Chair”는 아래의 〈그림 3〉에서 제시한 것과 같이 양극과 음극 사이를 Li^+ 이온이 드나들면서 소재의 전위가 바뀌는 형태를 의미한다. 이 때, 양극과 음극은 반응을 완결시키기 위해서 밸런스가 맞는 소재를 채용하는 것이 핵심이라고 하겠다.

1. 양극 산화물 재료

리튬 이온 이차전지용의 양극 재료는 음극재료로 주로 쓰이는 탄소재료와 rocking chair 개념에 근간한 밸런스를 맞추기 위해 초기에 제거될 수 있는 리튬 이온이 저장된 상태의 조성식을 가진 물질이어야 한다. 이러한 필요조건을 맞출

수 있는 활물질로 층상화합물인 LiCoO_2 , LiNiO_2 와 스피넬 구조를 가진 LiMn_2O_4 와 이들의 고용체를 들 수 있다. LiNiO_2 와 LiMn_2O_4 가 등장하면서 촉발된 리튬 이온 이차전지의 대체 양극 개발의 피땀어린 노력이 1996년까지 절정으로 치달게 되었다. 이 때 발표된 활물질들은 대개 LiCoO_2 는 물질 자체가 유독하며 가격이 비싸면서 자원부존량에 한계가 있다는 점을 고려하여 Co를 상대적으로 가격이 싸고 이미 Ni-MH 전지에서 안정성이 검증된 Ni로 대체하려는 움직임과 보다 값싼 Mn계 산화물을 개발하려는 부류로 구분이 된다. 여기서 순수 Ni계 산화물인 LiNiO_2 는 LiCoO_2 보다 가격 리튬량이 20-30% 정도 많아 고용량 활물질로 기대되었다. 하지만, Ni^{3+} 가 화학적으로 불안정한 산화수이기 때문에 P_{O_2} 를 높여서 강제적으로 산화시키는 방법을 택하여 만들어도 재현성이 좋지 않아서 양산 프로세스까지 가기에는 많은 문제점이 있는데다가 LiCoO_2 에 비해 흡습율이 높아 처리조건이 까다롭고 열안정성이 떨어진다는 단점을 가지고 있기 때문에 아직 실용화시키기엔 문제가 많아 Li-Co (Ni)-M (M=Ni, Fe, Al, Cr, Ti, Mn 등)의 고용체가 많이 연구되었다. 이 때 Co와 Ni의 고용체는 좋은 사이클안정성과 열안정성을 토대로 기존의 LiCoO_2 를 조금씩 대체해 나가고 있으며

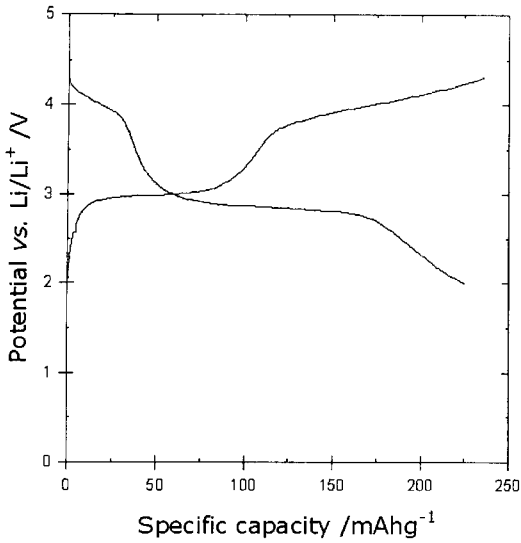
Al과 Ti을 도핑한 Ni계 산화물의 경우에도 뛰어난 열안정성을 보이고 있어 좋은 전기화학 활성과 함께 기대되는 고용체 화합물이다.

Mn계 산화물은 Mn, Co, Ni 등에 비해 자원부존량이 풍부하고 환경적으로 폐해가 없으며 가격이 싸고 안전회로를 필요로 하지 않는 조성의 물질도 있어 앞으로 많은 개발가능성이 돋보이는 재료이다. 대표적인 것으로 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 가 있는데 리튬이 출입함에 따라 생성되는 상의 불안정성(리튬 제거시 생성되는 cubic 상의 격자 mismatch가 크고 리튬 이온이 1개 이상 저장되어 평균 산화수가 3.5 이하로 떨어지는 경우에 Jahn-teller distortion에 기인한 orthorhombic distortion에 의해 격자 mismatch가 발생하여 nanograin의 크랙이 발생한다.)에 기인하여 가역성이 충상화합물에 비해 많이 떨어져 결과적으로 활물질이 전해질중으로 떨어져 나가 전체 셀의 수행능을 저해하기 때문에 이를 억제하기 위해 다방면의 연구가 진행되었다. 먼저 LiMn_2O_4 상에 이중 원소를 도핑하여 격자의 안정성을 피하는 것이 연구의 주를 이루었다. 이때 리튬 이온을 미량(0.03 이하) 도핑하여 만든 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 가 뛰어난 사이클안정성을 보였으며 이때 리튬 이온이 미량 첨가된 스피넬은 리튬 이온의 삽입/탈삽입 도중에 regular spinel에서 관측되는 제2의 큐빅상이 생성되지 않는 것으로 관측되었고 이 것이 사이클안정성 향상의 주요 원인인 것으로 평가되었다. 그외에 Cr, Ni, Co, Fe등을 미량첨가하여 좋은 성과를 얻은 것으로 보고되었다. 이 중 Ni을 25% 첨가하여 만든 $\text{LiMn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_4$ 의 경우에는 리튬의 저장/제거동안에 격자상수가 전혀 변하지 않는, 즉 격자구조에 응력이 가해져도 변형이 일어나지 않는 제로 변형 화합물로서의 성격을 갖추고 있어 사이클 안정성이 뛰어난 것으로 평가할 수 있다. 또, Cr, Ni 등도 아직 보고된 결과는 없지만 충방전도중 발생하는 상들간의 mismatch가 현격히 감소하였기 때문으로 판단된다. 하지만 이러한 개선이 이루어지는 동안에 Tarascon에 의해 새로운 문제점이 제기되었는데 55°C에서 전해질과 접촉해

있는 스피넬의 결정구조가 깨어져 전해질로 녹아 난다는 사실이다. 이 현상은 셀을 충방전하는 과정에 일어난 열화와는 전혀 무관한 화학적인 요인에 의해 발생하는 것으로 방전시 셀의 내부온도가 상당히 올라가는 리튬 이온 이차전지의 특성을 감안한다면 실제 셀에 적용하였을 때 극심한 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제점은 regular spinel 뿐만 아니라 doped spinel에서 똑같이 나타났기 때문에 이를 해결하기 위해 새로운 전략이 모색되었다. 그것은 최초로 LiMn_2O_4 를 양극으로 채용한 LIPBs를 제안한 Telcordia의 Gozdz 등에 의해 제안되었는데 한 가지는 음이온의 일부를 불소로 치환하는 것이고 다른 하나는 스피넬 표면에 이온전도성을 가지는 B_2O_3 glass를 코팅하는 방법이었다. 그 결과 55°C에서 보관 안정성은 획기적으로 개선되었지만 사이클 안정성은 여전히 떨어졌으며 부가적으로 쿨롱 효율이 떨어지는 (B_2O_3 glass 코팅시) 문제점이 나타났다.

이러한 스피넬 상의 LiMn_2O_4 이외에 사용될 수 있는 Mn계 산화물로는 monoclinic 상의 Orthorhombic상의 LiMnO_2 (*m*-, *o*- LiMnO_2)과 그들의 Al고용체가 있다. 이중 *m*- LiMnO_2 는 가역성이 떨어지지만 Al을 도핑해서 좋은 사이클 안정성을 얻었다고 보고되고 있으며 게다가 최근들어 활성이 낮은 겔로 보고되어 오던 *o*- LiMnO_2 가 사이클을 거듭함에 따라 새로운 상이 전기화학적으로 생성되면서 용량이 증가하여 200mAhg⁻¹에 달하는 비용량을 보여준다는 것이 MIT의 연구자들에 의해 보고되었다. 이때 새로 생성된 상은 전기화학적인 리튬 이온의 출입에 기인하여 생성된 것으로 전자 회절 연구 결과에 따르면 스피넬에 가까운 구조임이 밝혀졌다. 일례로 가역성이 뛰어난 스피넬계열의 대표적인 충방전 프로파일은 <그림 4>와 같이 나타난다.

이외의 연구동향으로는 기합성된 LiCoO_2 를 Sol gel 등의 방법으로 다른 형태의 산화물을 표면에 올려서 사이클 안정성등을 향상시키는 방법이 보고되어 있다.



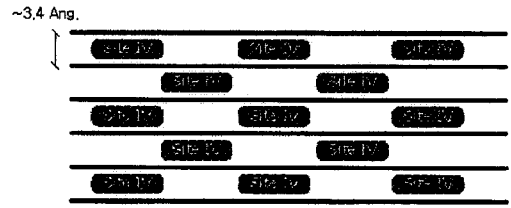
〈그림 4〉 가역 스피넬상의 망간 산화물의 충방전 프로파일

2002년이 넘어서면서, LiCoO_2 를 대체할 수 있는 신형 층간 화합물로서 Co, Mn, Ni의 조성비가 1:1:1인 물질과 Mn, Ni의 특이 조성을 가진 물질들이 보고되기 시작하였다. 전자의 물질을 T. Ohzuku가 보고하였으며, 후자는 J. R. Dahn에 의해 보고된 물질이다. 이러한 물질들은 LiMn_2O_4 계열의 소재는 용량의 개선이 불가능한 소재이기 때문에 연구개발을 포기하고 LiCoO_2 같은 층상 화합물로의 연구개발을 집중함에 따라 얻어진 결과이다.

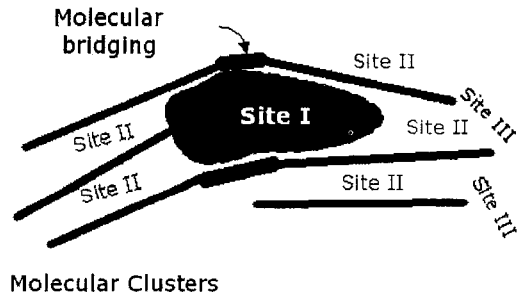
2. 리튬 이온 이차전지용 음극재료

20세기 중반에 접어들어 이온 및 금속이 탄소 재료에 저장되면서 형성되는 각종 CIC(Carbon Intercalation Compounds) 및 GIC(Graphitic Intercalation Compounds)에 대한 연구로부터 촉발된 층간화합물의 심도깊은 연구의 산물로 1990년 초반 일본의 SONY ENERGYTEC에 의하여 리튬 이온 이차전지의 음극재료로 채용되면서 극적인 에너지재료로의 복귀에 성공하였다고 평가할 수 있다.

리튬 이온 이차전지용 음극소재로 사용되는 고결정성 탄소재료(천연흑연 및 흑연질 재료)의 경우는 아래의 〈그림 5〉에 지시된 리튬 이온 저장

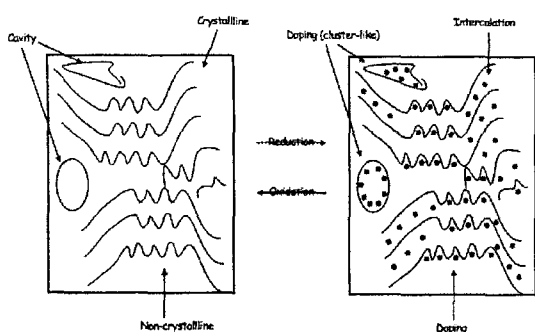


〈그림 5〉 고결정성 흑연재료의 리튬 저장 위치의 모식도: 흑연 재료로의 리튬 이온 저장은 층간에 삽입 (intercalation)되는 반응인데, 리튬 이온의 저장량에 따라 각기 다른 수준의 스테이지가 형성되는 전형적인 층간화합물 형성반응에 따라 진행된다. 이때 흑연 층간화합물 (Graphite Intercalation Compounds)의 경우는 스테이지에 따라 변색되는 특성을 가지기 때문에 전기변색소재로의 응용가능성도 타진되고 있다.

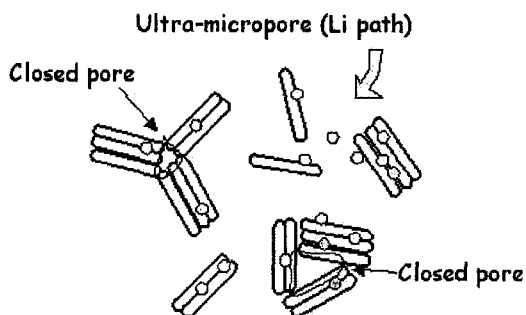


〈그림 6〉 저온 열처리 탄소계중 난흑연화성 탄소의 리튬 이온 저장 메커니즘: 탄소재료의 생성메커니즘에 근간하여 열처리 조건에 따라 생성되는 리튬 저장사이트에 대하여 기술한 모델, 난흑연화성 탄소의 고용량 발현 원인으로 molecular cluster 간에 일어나는 molecular bridging 반응에 의하여 생성되는 층간과 평행한 특이공간을 지적했다.

위치처럼 Hexagonal 내지는 Rhombohedral stacking을 이루고 있는 carbon layer 사이에 리튬 이온이 저장되고 저결정성 탄소재료 (저온 열처리탄소, 난흑연화성 탄소재료)는 층간이외에 carbon layer에 결함이 많을 뿐더러 적층 또한 불완전함에 기인하여 발생한 공극들 중에서 특정 조건을 만족하는 나노공극들과 선단면측에 리튬 이온이 저장될 수 있다〈그림 6〉. 저결정성 재료



〈그림 7〉 저온 열처리 탄소재의 결합부분의 리튬 저장 모식도 : 일본의 OSAKA GAS에서 제안한 모델로서 층간이외의 공간이 리튬 이온 저장에 유용함을 지적한 모델이다.



〈그림 8〉 난흑연화성 탄소재의 리튬 이온 저장 메커니즘 : 일본의 Kureha Chemical에서 제안한 모델로 Ultra-micropore(0.7<직경<2.0 nm)를 통하여 전달된 리튬 이온이 나노공간에 저장됨을 묘사한 것이다.

가 비정상적으로 큰 리튬 이온 저장을 갖는 것을 설명하기 위하여 탄소재료의 리튬이온 저장을 통한 에너지 저장 메커니즘 중 대표적인 모식도를 〈그림 5〉, 〈그림 6〉, 〈그림 7〉, 〈그림 8〉에 각각 나타내었다.

이외의 음극소재로 금속 및 금속 합금등이 제안되고 있으나, 금속과 리튬의 합금화 반응은 반응속도 측면에서 기존의 탄소 재료에 비해 현저히 떨어지기 때문에 새로운 Breakthrough 기술이 적용되지 않은 현상에서는 실제 전지에 적용했을 때, 현재의 탄소재를 채용한 전지보다 낮은 수행성능을 보일 것으로 예측된다.

3. 리튬 이온 이차전지 소재로의 나노기술 적용 가능성 및 사례

21세기가 열리면서 신기술에 대한 다양한 욕구가 제기되기 시작되었고, 그 욕구중 하나가 나노기술 개발이라는 방향으로 표출되었다. 이와 동시에 리튬 이온 이차전지분야에서도 나노기술을 접목시키려는 시도가 이루어지기 시작하였다. 나노기술은 다양한 정의가 존재하지만 가장 적합한 정의는 물성적인 측면의 “Breakthrough”를 나노레벨의 원인에 의거하여 발생시키는 기술을 의미한다 할 수 있다. 이러한 측면에서 나노기술이 적용된 대표 재료는 섬유상 나노탄소재를 들 수 있다. 이에 속하는 것은 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유 등 섬유상을 하고 있는 나노상 및 나노구조의 탄소재(하드 카본계열(Nanostructured Materials의 일종)과 고결정성 재료)들인데, 기존의 탄소재료들의 물성과 비교해 볼 때 “Breakthrough”라 할 정도의 다른 특성을 보인다. 나노기술로 제조된 탄소재료중 저온(탄소과학에서는 <math><1400^{\circ}\text{C}</math>에서 소성된 것을 저온소성소재라고 칭한다.)에서도 고결정성을 보이는 것이 대표적인 예인데 고결정성에 기인하여 같은 온도에서 제조된 기존의 탄소재와 다른 에너지 저장 특성을 보이며 H/C값 또한 현저히 낮게 측정된다. 예로 700°C 에서 제조된 섬유상 나노탄소의 리튬 이온 저장/제거 특성이 2400°C 에서 열처리된 흑연질 재료와 흡사한 특성을 보이며 고에너지 밀도를 구현한다. 미국의 IWGN workshop report 에도 나노기술의 에너지 저장으로의 응용전망에 대하여 언급되어 있는데 그 핵심이 나노세공 탄소섬유와 탄소나노섬유를 이용한 수소저장 특성과 이차전지용 나노 재료의 가능성이다. 그 외에 나노 복합체 및 나노구조 산화물을 전극 활물질로 사용하여 고에너지 밀도의 재료를 실현시킨 예는 Fuji Photofilm에서 시도했던 ATCO 및 카네기 멜론대의 나노구조의 니켈 산화물이 그 예가 될 수 있다. 하지만 이런 재료들이 고에너지 밀도를 실현하기는 하였지만 나노구조 및 나노상 물질의 문제점인 안정성이 떨어져(특히 나노상 재료가 안정성이 떨어진다.) 리튬 이온

및 수소저장에 있어 가역성이 떨어진다고 할 수 있다. 향후 나노 기술이 접목된 재료들의 우수한 물성이 안정성만 획득한다면 에너지 저장의 신기원을 이룩할 수 있을 것으로 생각한다.

IV. 맺음말

21세기에 접어들어 더욱더 리튬 이온 이차전지의 중요성 및 효율성이 높아지는 까닭은 한정된 에너지 자원을 보다 효율적으로 운용하여 보자는 공통적인 인식에서 출발한 것이라 할 수 있다. 그와 함께 인류의 역사가 Mobile한 시대로 흘러감에 따라 모든 형태의 전자기기가 휴대 에너지를 요구하게 되는 것(Cordless, Wireless)도 또 하나의 원인이라 할 수 있겠다. 현재 휴대용 전자기기에 적용되는 기술에서 Bottle neck technology로 작용하고 있는 것은 휴대용 전원인 이차전지 기술이다. 여타 다른 기술에 비해 진보 속도가 현저히 떨어지기 때문에, 휴대용 전자기기를 설계함에 있어서, 최우선적으로 감안해야 하는 부분이 Power Consumption인 것이다. 이처럼, 이차전지 연구는 점점 열기를 더해 가야 하고 많은 투자가 필요한 연구 분야임에도 국내 기반이 취약하고 전문 인력의 수가 극히 부족하여 짧은 기간내에 결실을 이루기를 기대하기에는 요원하다 할 수 있다. 이제 재료를 단순히 합성하는 수준을 벗어나 응용분야별 이차전지에 합당하도록 구조 및 물성을 제어할 수 있는 전문 인력이 아쉬운 실정이며 제어된 재료의 물성이나 문제가 있는 재료의 문제점 파악 및 개선을 위해 정확한 재료 물성의 분석과 평가를 할 수 있는 전문 인력 또한 확보되어 균형적인 발전을 이루어야 한다고 할 수 있다.

참고 문헌

[1] 박철완, "Methylnaphthalene-derived Iso-

tropic Pitch로부터 제조된 난흑연화성 탄소재료와 Needle Cokes로부터 제조된 흑연질 탄소재료의 리튬 이온 저장특성": 공학박사학위논문, 서울대학교, 2000.

- [2] "이차전지 기술·산업동향 분석 및 전망예측과 경쟁력 강화 방안 수립에 관한 보고서", 전자부품연구원, 산업자원부, 2001.
- [3] A. Mabuchi, K. Takumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1041 (1995).
- [4] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science*, 270, 590 (1995).
- [5] NNI Report

저자 소개



朴 哲 完

1994년 2월 서울대학교 공업화학공학과 공학사, 1996년 2월 서울대학교 공업화학공학과 공학석사, 2000년 2월 서울대학교 공업화학공학과 공학박사, 2000년 6월~현재: 전자부품연구원 나노정보에너지 연구센터 에너지저장소재팀장, <주관심 분야: 이차전지, 에너지 저장 소재, 전기화학, 나노 소재>