

고성능 리튬이온 이차전지용 나노 전극재료

김동완 교수 (아주대 화공신소재공학부) | 강진구 연구원, 박재관 책임연구원 (KIST 나노재료연구센터)

1. 서론

최근 들어, 휴대폰, MP3 플레이어, 노트북 등 휴대용 전자 기기의 소형화 추세와 전기자동차, 하이브리드자동차 개발에 따라 고출력밀도 (W/kg)와 고에너지밀도 (Wh/kg)를 지닌 전력 공급원으로써 리튬이온 이차전지에 대한 관심이 급증하고 있다. 리튬이온 이차전지의 전기화학적 성능, 즉 특성용량 (mAh/g), 속도특성, 사이클 안정성 등을 좌우하는 변수로는 전극재료 (음극, 양극), 전해질, 분리막, 패키징공정 등에 이르기까지 여러 가지가 있겠지만, 그 중 전극재료의 성능이 가장 결정적인 역할을 담당하고 있다. 현재 상용되고 있는 리튬이온 이차전지는 탄소 (Graphite)계의 음극과 리튬 코발트산화물 (LiCoO₂)계의 양극으로 주로 구성되어 있다. 두 재료를 조합하여 전지를 구동하면 높은 출력 전압 (3.7V)을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 사이클 안정성이 양호하다는 장점이 있다. 하지만 이들은 이차전지산업의 미래 추세인 고용량화, 고출력화를 충족시키기에 한계가 있고, 이는 기본적으로 낮은 이론용량 (Graphite : 372 mAh/g, LiCoO₂ : 275 mAh/g)에 기인한다. 두 물질은 삽입 (Insertion)반응 메커니즘에 따라 에너지를 저장하는데, 이 반응은 전극의 기존 결정구조를 유지하면서 격자 사이에 리튬을 저장하기 때문에 전극 원자 하나당 많아야 1개의 리튬이온이 저장되기 때문이다.

리튬이온 이차전지의 성능을 저해하는 또 다른

중요한 요소로는 전극재료의 입자크기가 있다. 현재 상용되고 있는 전극재료의 크기는 수십 밀리미터 (mm) ~ 수십 마이크로미터 (μm)의 범위 내에 있는데, 이 정도의 크기로는 앞으로 요구되는 특성용량, 속도특성, 사이클 안정성 등의 기술적 수준을 만족시키기 어렵다. 이는 입자의 크기가 전극과 전해질 간의 접촉면적, 리튬이온 및 전자의 확산거리, 기계적 변형완화 (Mechanical Strain Relaxation) 등과 같이 이차전지의 성능을 결정하는 요소들에 직접적인 영향을 미치기 때문이다. 따라서 이를 보완하기 위해서는 현재의 큰 입자 크기를 더욱 작은 크기로 줄여나가는 연구 및 기술 개발이 필요하다 하겠다.

이에 따라 현 당면한 한계를 극복하기 위한 대안 중 하나로, 최근 나노 전극재료의 개발이 각광 받고 있다. 나노 전극재료는 마이크로 크기 전극의 입자를 1000배 이상 축소시킨 나노미터 (nm) 크기 기반의 구조체를 뜻하며, 기존 마이크로 크기의 물질을 능가하는 여러 장점을 지니고 있다. 먼저, 나노 구조체는 전극과 전해질 간의 접촉 면적이 마이크로 크기의 전극보다 훨씬 넓기 때문에 높은 용량과 출력 특성을 얻을 수 있다. 또한 입자의 크기가 감소함에 따라 리튬이온 및 전자의 고체 내 확산 특성시간 (Solid-state Diffusion Characteristic Time)이 줄어들어 우수한 속도특성을 발현할 수 있다. 뿐만 아니라 나노 구조체는 리튬이온과 반응하는 도중 발생하는 부피변화와 같은 기계적 변형에 대처하는 능력도 뛰어나 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다. 그 밖에 기존 마이크로 크기에서는 일어나지 않은 새로운 전기



화학 반응과 리튬 반응 전압의 제어가 가능하다. 따라서 입자의 크기를 적절하게 제어하여 나노 크기로 감소시키는 연구는 미래의 이차전지 산업발전에 핵심적 역할을 담당할 것으로 보인다.

본고에서는 전극재료 중, 특히 음극재료에 주목하여 현재 광범위하게 연구되고 있는 여러 후보 물질들의 나노 구조체 합성 및 이차전지특성에 대해 초점을 맞추었다. 먼저 각 전극들의 리튬이온 저장 방식 및 전기화학적 성능 등에 대해 소개하고, 제시된 전극의 합성방식이 갖는 이론적 또는 실험적 특이성을 살펴보고자 한다. 또한 이들이 이차전지 전극재료 연구 및 기술 개발의 측면에서 갖는 의의를 알아볼 것이다. 이를 바탕으로 향후 리튬이온 이차전지용 음극재료 개발의 방향 및 전망에 대해 논하고자 한다.

2. 나노 구조 기반의 전극재료

나노 구조체는 기하학적인 형상에 따라 양자점 (Quantum Dot), 나노 입자 (Nanoparticle) 등의 0차원 구조체, 나노 선 (Nanowire), 나노 튜브 (Nanotube), 나노 로드 (Nanorod), 나노 벨트 (Nanobelt) 등의 1차원 구조체, 나노 시트 (Nanosheet), 나노 플레이트 (Nanoplate) 등의 2차원 구조체로 크게 나눌 수 있다. 이들은 각자의 형상만이 지니는 고유의 특성을 내포하고 있기 때문에 상호 결합시켜 복합체 (Hybrid Composite)를 형성하면 원래의 특성에서 개선된 결과를 얻을 수 있다. 한편, 0차원, 1차원, 2차원 나노 구조체들의 합성법은 크게 액상법 (공침법, 솔-젤법, 수열합성법, 열분해법 등), 고상법 (불-밀법 등), 기상법 (화학기상증착법, 물리기상증착법, 에어로졸법 등)으로 나눌 수 있으며, 나노 크기로 접근하는 방식에 따라 아래로부터 원자를 조립해 나가는 Bottom-up 방식과 위로부터 입자를 분쇄해 나가는 Top-down 방식으로 나눌 수 있다. 이와 같이 다양한 합성루트를 통해 리튬이온 이차전지용 나노 음극재료 개발을 위한 연구가 이뤄지고 있다. 본 장에서는 기하학적인 형상에 따라 나노 구조체를 분류하여 이들이 음극재료로서

활용된 대표적인 연구결과들을 중심으로 기술하도록 하겠다.

2.1 0차원 나노 구조체 기반의 음극재료

0차원 나노 구조체 중 리튬이온 이차전지용 전극재료에서 가장 널리 쓰이는 것은 나노 입자이다. 지금 상용되고 있는 탄소계물질의 경우, 용량특성과 속도특성을 향상하고자 나노 입자기반의 음극재료를 합성한 결과가 보고된 바 있다. 이 경우, 전해질과의 접촉 면적이 증가하고 확산거리가 감소하여 에너지밀도와 리튬의 삽입/탈리 속도가 증가하긴 했으나, SEI (Solid Electrolyte Interface) 층을 형성하는 과정에서 전하가 과다 소비되고 안전문제를 내포하고 있다는 결함이 있다. 이에 따라 탄소계 음극재료 연구 분야에서는 1차원 구조의 탄소 나노 튜브 (CNT)와 2차원 구조의 그래핀 (Graphene) 합성 및 응용이 더욱 주목받고 있다. 이는 2.2절과 2.3절에서 자세히 소개하도록 하겠다.

나노 음극재료에서의 주목할 만한 연구결과는 2000년 J. M. Tarascon 그룹에 의해 처음 보고되었다 [1]. 이 그룹은 CoO , Co_3O_4 , FeO , NiO 등의 전이속산화물을 나노 입자로 제조하면 리튬과 삽입/탈리 반응을 하지 않고 전환반응 (Conversion Reaction)을 하게 됨을 규명하였다. 전환반응 메커니즘에 따르면, 전이속산화물 음극물질에 리튬이 주입되었을 때 전이속산화물이 완전 환원되어 전이금속과 리튬 산화물로 분해되고, 역으로 리튬이 추출되었을 때 분해된 상들은 다시 원래의 전이금속산화물로 변환된다 ($\text{M}_x\text{O}_y + 2y\text{Li}^+ + 2ye^- = x\text{M} + y\text{Li}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ 등). 즉, 물질의 결정구조를 고스란히 유지하며 리튬을 격자 사이에 저장하는 삽입/탈리 반응과 달리, 전기화학적 반응을 하면서 새로운 물질을 가역적으로 형성하며 에너지를 저장 및 발산하는 것이 전환반응의 가장 큰 특징이라고 할 수 있다. 그림 1은 Tarascon 그룹이 보고한 CoO 나노 입자의 충·방전 전환반응을 순차적으로 보여주고 있다. CoO 나노 입자는 처음 리튬과 반응하여 2~3 nm 크기의 Co 나노 영역 (Nanodomain)이 비정질의 Li_2O 매트릭스에 의해 고루 둘러싸인 다중상 복합체 (Multi-phasic Composite)로 변환된다. 이어 리

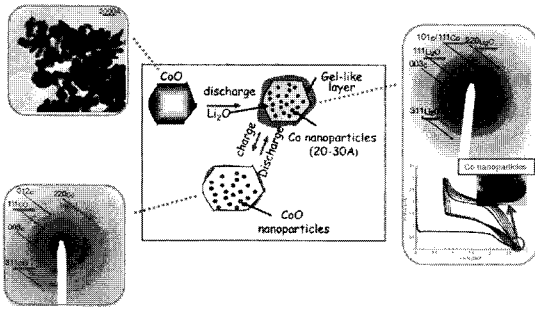


그림 1. 전환반응의 충전 및 방전에 따른 CoO 미세 구조 및 조성 변화.

틈을 전극으로부터 빼내게 되면 다시 단일상 CoO 나노 입자로 회복되며, 이러한 과정이 충·방전과정 동안 가역적으로 일어난다.

전환반응을 통해 에너지를 저장하면, 전이속산화물이 완전 환원되면서 새로운 상을 형성하기 때문에 원자 하나당 3 ~ 5 개의 전자가 반응에 관여하게 된다. 따라서 높은 이론용량 (Co₃O₄: 890 mAh/g, CoO : 716 mAh/g, NiO : 718 mAh/g)을 지닐 수 있고 에너지밀도를 요하는 산업 분야에 적합하다는 강점이 있다. 하지만, 다중상 복합체의 전자 전도도 및 이온 전도도가 낮고, 리튬과 반응할 때 원자 사이에 결합하고 분리하는데 필요한 결합 에너지가 크다는 문제점을 안고 있다. 이에 따라 전기화학적 평형전압보다 높거나 낮은 전압에서 전위평탄면 (Voltage Plateau)이 형성되는 과전압 (Overpotential)이 발생해 분극 (Polarization) 현상이 크게 유도된다. 이는 낮은 에너지효율과 낮은 속도특성으로 이어져 고출력 밀도를 달성하는데 한계를 지닐 수밖에 없다. 이러한 단점을 보완하기 위해 전이속산화물의 음이온 부분을 황, 질소, 인 등으로 대체하여 나노 전이금속 화합물을 음극물질로서 활용하는 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 전이금속산화물, 질화물, 인화물 등도 전환반응을 통해 리튬이온을 저장하기 때문에 일단 뛰어난 용량특성을 유지할 수 있다. 뿐만 아니라 전이 금속과 음이온 사이의 원자결합에너지에 변화를 가함으로써 리튬과 반응할 때의 원자간 결합 및 분리를 조금 더 원활하게 할 수 있다. 그 결과로

과전압이 감소하고 분극 정도가 줄어들어 속도특성이 향상된다.

나노 크기의 입자에서는 전환반응과 같이 새로운 에너지 저장 메커니즘이 가능할 뿐만 아니라 기존에 주목받지 못했던 물질들이 대체 후보로서 재조명 받기도 한다. 2003년, D. Larcher 등은 Fe₂O₃ 음극물질이 나노 입자로 합성됐을 때, 과거 불가능했던 전기화학적 활성 반응이 일어날 수 있음을 보고했다 [2]. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 2 μm 크기의 Fe₂O₃ 마이크로 전극은 Fe₂O₃ 원자 하나당 ~0.05개의 리튬과 반응을 했을 시 이미 비가역 상 (Irreversible Phase)이 형성되어, 급격하게 사이클 안정성이 감퇴한다. 반면, 20 nm 크기의 나노 전극은 Fe₂O₃ 원자 하나당 0.6개의 리튬이온과 가역적으로 충전 및 방전반응을 하는 우수한 사이클 특성을 보여준다. 이는 마이크로 크기일 때 낮은 전기화학적 반응성과 성능을 이유로 그동안 대체 후보군에서 배제되었던 각종 음극재료들도 나노 크기의 물질로 합성되면 새로운 가능성을 제시할 수 있음을 시사 하는 대목이다.

한편, 나노 입자 연구는 과도한 부피변화로 인해 사이클 안정성이 급격히 감소하는 물질들의 단점을 보완하기 위한 방편으로도 다양하게 진행되고 있다. 일반적으로 확립되어 있는 리튬 저장방식으로는 앞서 언급한 삽입/탈리 반응, 전환반응 그리고 리튬 합금/탈합금반응이 있다. 그 중, 리튬 합금/탈합금반응은 단원소 물질인 Si, Ge, Sn 등의 물질에 리튬이 주입됐을 때 합금상을 형성했다가, 리튬이 추출됐을

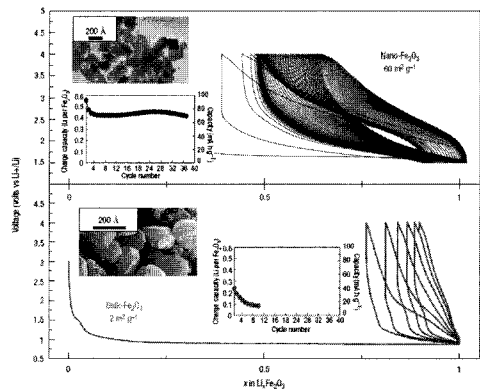


그림 2. Fe₂O₃ 나노 입자와 마이크로 입자의 정전류 전압 추이 곡선 및 사이클 특성 비교.

때 원래의 단원소 물질로 돌아가는 가역적인 과정을 뜻하며, 탄소계 물질에 비해 높은 전압에서 전기화학 반응이 일어나기 때문에 안전문제에서 자유롭다. 또한, 이들 물질은 합금상을 형성하는 동안 원자 하나 당 최대 4.4개의 리튬이온을 저장할 수 있어 매우 높은 이론용량 ($\text{Li}_{4.4}\text{Si} = 4200 \text{ mAh/g}$, $\text{Li}_{4.4}\text{Ge} = 1600 \text{ mAh/g}$, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn} = 993 \text{ mAh/g}$)을 지니고 있다. 이에 따라 차세대 리튬이온 이차전지용 음극 후보물질로써 큰 기대를 받고 있음에도 불구하고, 합금/탈합금 과정에서 부피변화가 심각하게 일어나기 때문에 지속적인 충·방전과정에서 대다수 입자들이 전기적으로 고립 (Electrical Isolation)되어 사이클 안정성이 급속도로 감소한다는 약점이 있다. 그림 3은 Electrodeposition을 통해 제조한 Sn 전극들의 특성 용량이 사이클 횟수가 거듭됨에 따라 확연히 떨어지는 것을 단적으로 보여준다 [3].

이러한 리튬합금물질들의 단점을 해소하기 위해 여러 각도에서 0차원 나노 구조체를 합성한 연구사례가 보고된 바 있다. 먼저, W. M. Zhang 등은 내부가 비어있는 지름 500 nm, 두께 20 nm의 탄소 구 (Hollow Carbon Sphere) 내부에 100 nm 미만의 Sn 나노 입자들을 주입시킨 연구결과를 보고했다 [4]. 이 시스템에서는 나노 크기의 Sn이 과도한 부피변화를 효과적으로 흡수할 수 있는 능력을 지녔을 뿐만 아니라 탄소 구에 의해 부피변화가 억제되기 때문에 리튬 합금상인 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 나노 입자는 불과 83% 정도의 탄소 구 내부공간을 차지한다 (그림 4(a)). 결과적으

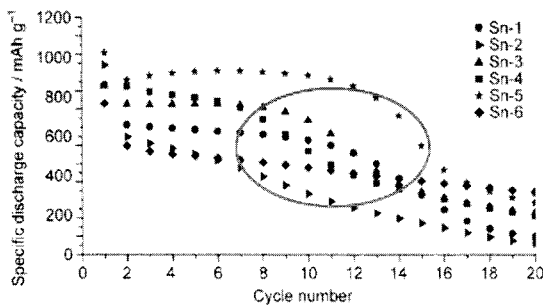
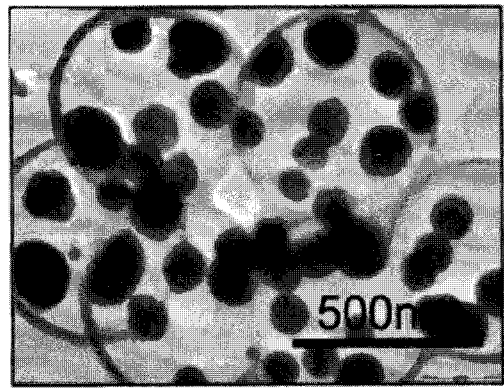


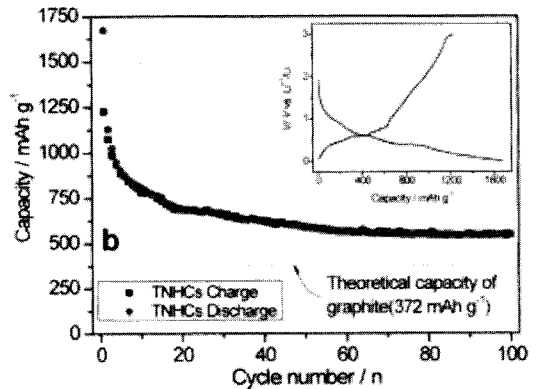
그림 3. Electrodeposition으로 합성된 Sn 전극의 사이클 특성.

로 처음 10 사이클 동안 800 mAh/g이 넘는 특성용량을 달성하였고, 100 사이클 후에도 600 mAh/g이 넘는 뛰어난 사이클 특성을 얻을 수 있었다 (그림 4(b)).

또한, C. Kim 등은 SnO_2 나노 입자를 수열합성법을 통해 제조하여 사이클 안정성을 확보했다 [5]. SnO_2 는 리튬과 반응하게 되면 자발적으로 리튬 화합체인 Sn 나노 도메인과 비활성체인 Li_2O 비정질 매트릭스로 이뤄진 다중상 복합체를 형성한다. 따라서 Li_2O 가 Sn의 부피변화를 완충시키는 역할을 하여 사이클 특성이 개선되고, 무엇보다도 이 연구 결과에서는 SnO_2 나노 전극의 충·방전 수명은 입자 사이즈에 크게 영향을 받음이 규명되었다.



(a)

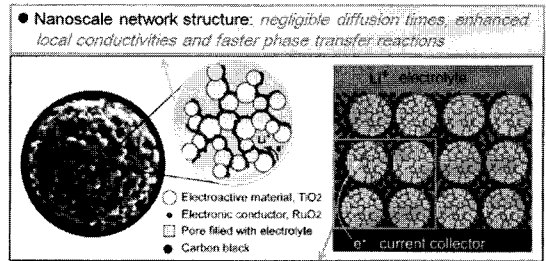


(b)

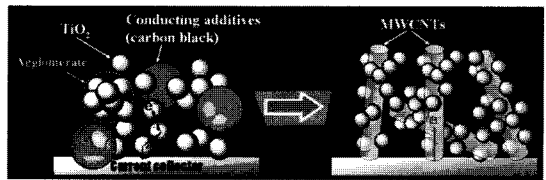
그림 4. (a) 탄소 구 내부에 캡슐화 된 Sn 나노 입자 사진 및 (b) 사이클 특성.

더불어, 0차원 나노 구조체간의 복합체 합성방법을 통해 리튬합금물질의 사이클 안정성을 개선하려는 연구보고도 존재한다. 이 접근법은 리튬과 반응을 하는 활성물질과 반응을 하지 않는 비활성물질을 균일하게 혼합하는 것을 기본으로 한다. M. Holzapfel 등은 Si 나노 입자와 Graphite 나노 입자간의 나노 복합체를 합성하여 [6], 리튬과 반응하면서 발생하는 Si의 심대한 기계적 변형이 Graphite 완충 매트릭스에 의해 충분히 억제됨을 관찰하였다. 나노 복합체 Si/graphite 전극을 전기화학 반응시킨 결과, 100회의 충·방전 사이클이 지난 후에도 900 mAh/g에 근접한 특성용량이 발현됨을 알 수 있다. 또한 Q. Fan 등도 Sn-Co-C 나노 복합체를 합성하여 보고했는데, 리튬과의 합금반응을 할 때 Sn 나노 입자에서 나타나는 기계적인 부피변형이 이들을 균일하게 둘러싸고 있는 완충 매트릭스 역할의 소프트 C에 의해 적절하게 제어되어, 사이클 특성이 향상되었음을 보고하였다 [7].

나노 복합체를 합성함으로써 리튬합금재료들의 사이클 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 삽입/탈리 반응을 하는 음극물질들의 속도특성도 개선시킬 수 있다. 탄소계 물질과 함께 삽입/탈리 반응을 하는 대표적인 음극물질로는 TiO_2 가 있는데, 이 물질은 리튬과 반응했을 때 원자 하나당 0.5개의 리튬을 결정격자 내부에 저장하여 $Li_{0.5}TiO_2$ 를 형성한다 (이론용량 = 168 mAh/g). TiO_2 를 나노 입자로 제조하여 리튬이온 이차전지용 음극으로 사용하게 되면, 입자간의 응집현상이 심하게 일어나 전자 이동 통로가 충분히 확보되지 않는다. 따라서 이를 해결하기 위해 Y. G. Guo 등은 TiO_2 - RuO_2 나노 복합체를 합성하여 전자 와이어링효과 (Electronic Wiring Effect)를 이용했다 [8]. 전자 와이어링효과는 나노 규모와 마이크로 규모 모두에서 3차원 적으로 전도성 네트워크를 구성해서 전자의 이동 통로를 충분히 제공하는 것을 뜻한다. 즉, 그림 5(a)와 같이 나노 규모에서 매우 고르게 혼합된 TiO_2 - RuO_2 나노 복합체를 형성시켜 고전도도의 RuO_2 가 TiO_2 입자 각각에 전자 전달경로를 확보해주게끔 하고, 마이크로 규모에서는 TiO_2 - RuO_2 나노 복합체가 카본 블랙 (Carbon Black) 과 같은 도전재 (Conductive Additive)와 고루 혼합



(a)



(b)

그림 5. (a) 전자 와이어링효과를 이용한 TiO_2 - RuO_2 나노 복합체의 주사 전자현미경 사진 및 그 모식도, (b) 0차원 TiO_2 -1차원 MWCNT 나노 복합체 모식도.

되도록 하여 또 다른 전자 이동 경로를 제공하는 것이다.

이러한 0차원 TiO_2 나노 구조체의 특성을 개선하기 위한 전도성 네트워크는 1차원 다층벽 탄소나노튜브를 통해서도 구현됨이 보고되었다 [9]. 순수한 TiO_2 나노 입자의 경우, 단순히 카본블랙 등의 도전재와 기계적으로 혼합됨으로써 입자사이의 응집과 전기적 고립현상이 발생하여 전자가 효과적으로 전달되지 못하는 반면, 나노 복합체의 경우, 1차원 나노 구조체에 TiO_2 나노 입자를 고르게 분포시킴으로써 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 모든 음극물질들이 전자를 충분히 공급받을 수 있게 되어 고속 충·방전 특성을 나타내게 된다.

2.2 1차원 나노 구조체 기반의 음극재료

1차원 나노 구조체는 0차원 나노 구조체가 지니지



못한 고유한 특징을 지니고 있어 리튬이온 이차전지용 전극으로의 활용 가능성이 상당히 높다. 먼저, 특정방향으로 길게 뻗은 비등방적 (Anisotropic) 형상을 지니기 때문에 리튬이 주입되고 추출될 때 발생하는 기계적 응력 (Mechanical Stress)을 효과적으로 완화시켜 과도한 부피변화를 막을 수 있다. 또한 0차원 구조체에 비해서 입자와 입자간의 접촉이 훨씬 줄어들기 때문에 전극 내의 총 접촉 저항이 감소하고, 이에 따라 리튬과 전자 등의 전하 나르개 (Charge Carrier)가 원활하게 이동할 수 있다. 따라서 이러한 기하학적인 특성에서 오는 장점을 살리기 위해 삽입/탈리 반응, 전환반응, 리튬 합금/탈합금반응 기반의 여러 물질들을 나노선, 나노 튜브, 나노 로드, 나노 벨트로 합성하여 음극재료로써 사용한 연구사례가 많이 보고되어 왔다.

A. R. Armstrong 등은 2004년, TiO_2 계의 5번째 동질이상체 (Polymorph)인 TiO_2 (B) 나노선을 합성하였다 [10]. TiO_2 (B)는 모서리와 꼭짓점을 공유하는 TiO_6 팔면체 (Octahedra)가 페로브스카이트 (Perovskite) 형태의 채널을 형성하여 리튬의 삽입과 탈리를 도와주는 구조를 가지고 있다. 이 연구에서 합성된 TiO_2 (B) 나노선은 20 ~ 40 nm의 직경과 0.1 ~ 1 mm의 길이를 지녀 상당히 높은 기하학적 비등방성을 보여주고 나노 입자에 비해 뛰어난 특성용량 및 사이클 안정성을 지님을 잘 나타낸다.

한편, 전환반응을 하는 전이금속화합물들도 최근 1차원 나노 구조체를 구현하여 특성 향상을 보고하는 연구들이 발표되고 있다. 2006년, K. T. Nam 등은 바이러스를 이용해 Co_3O_4 나노선을 합성하여 리튬이온 이차전지용 음극재료로 활용했고, 그 과정은 그림 6에 잘 나타나 있다 [11]. 먼저, M13 바이러스를 바이오 템플릿 (Biotemplate)으로 삼아 Co_3O_4 나노선을 제조하고, 이어 바이러스의 거시적 자기조립 (Macroscopic Self-assembly) 공정을 거쳐 이차전지용 전극으로 사용했다. 이렇게 조립된 전극은 Co_3O_4 나노선이 단일층 (Monolayer)을 형성할 수 있어 유연하고 (Flexible) 무게가 가벼운 리튬이온 이차전지를 구현할 수 있다는 장점을 지닌다.

또한, X. W. Lou 등은 바늘모양의 Co_3O_4 나노 튜브를 합성하여 고용량의 이차전지를 구현하였다

[12]. 그림 7은 토포택틱 전이 (Topotactic Transformation) 현상에 의한 Co_3O_4 나노 튜브합성 과정을 나타낸다. 먼저, [001] 결정방향의 단결정 $\beta-Co(OH)_2$ 나노 바늘을 합성하고 이를 공기 중에 노출시키면, 나노 바늘의 표면부분에 판상 형태의 벽이 생기면서 그 사이에 Co_3O_4 나노 입자가 서서히 형성된다. 공기와의 반응을 지속하면, 바늘의 내부는 비게 되고 표면 부분은 Co_3O_4 입자로만 구성된 나노 튜브 형상을 얻게 된다. 이렇게 얻은 Co_3O_4 나노 튜브전극은 50 mA/g의 전류밀도에서 80회 충전용량이 500 mAh/g에 근접하며, 100 mAh/g의 고전류밀도에서는 380 mAh/g의 80회 충전용량을 달성했다.

전이금속산화물 중 Co_3O_4 뿐만 아니라 Fe_3O_4 를 이용하여 1차원 나노 구조체를 구현한 연구도 보고된 바 있는데, 이는 전환반응이 지닌 속도특성의 한계를 해소하기 위해 이뤄진 것이다 [13]. P. L. Taberna 등은 2006년, AAO (Anodic Aluminum Oxide)를 매개로 하여 Cu 나노 로드를 Cu 기판

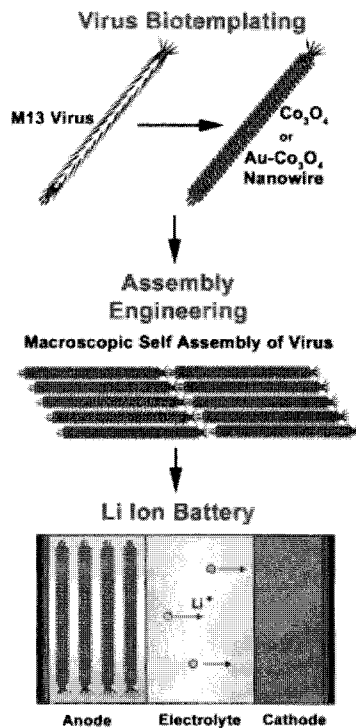


그림 6. M13 바이러스를 이용한 Co_3O_4 나노선 전극과 이차전지로서의 응용에 관한 모식도.

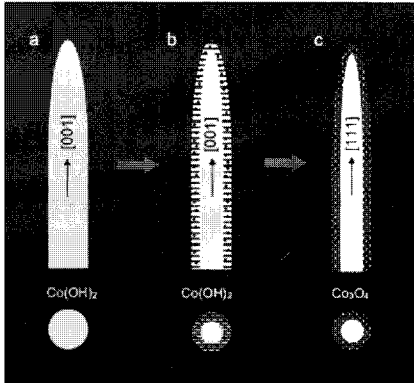


그림 7. 바늘모양의 Co₃O₄ 나노 튜브 전극의 합성과정.

(Substrate) 위에 전기화학 증착시킨 후, 나노 로드 위에 전기화학 증착법을 이용해 Fe₃O₄ 입자들을 균일하게 분포시켰다. 이러한 접근법을 이용하면, 대다수의 Fe₃O₄ 입자들은 집전체 역할을 하는 Cu 나노 로드와 직접 접촉하게 되어 리튬과 충·방전반응(전환반응)을 할 때 전자를 신속하게 조달받을 수 있어, 그림 8과 같이 향상된 충·방전 속도특성을 보인다.

Si, Ge, Sn 등 리튬 합금/탈합금반응 기반의 음극재료들의 경우도 1차원 나노 구조체로 합성하여 이차전지성능을 개선하고자 하는 연구가 꾸준히 보고되고 있다. D. W. Kim 등은 기상 증착법을 이용하여 SnO₂와 In₂O₃를 코어-셸 이중구조 (Heterostructure) 나노선으로 합성하였다 [14]. 특히, 합성도중 Sn이

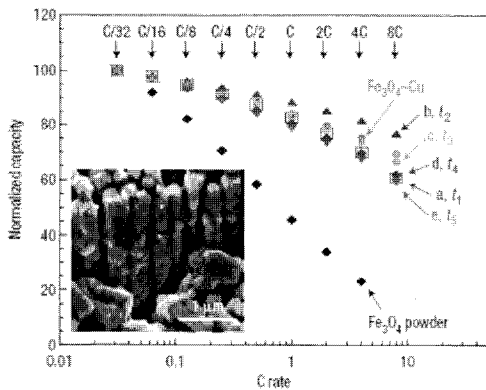


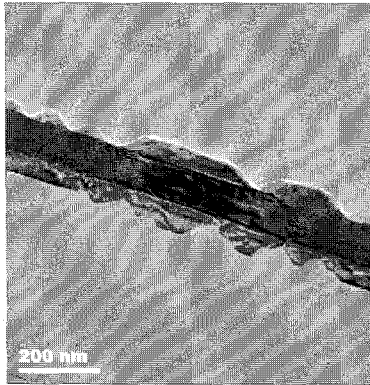
그림 8. Cu 나노 로드 위에 분포시킨 Fe₃O₄ 입자의 충·방전 속도특성 비교.

In₂O₃에 고용된 ITO (Indium Tin Oxide)가 형성되어 전기화학적 특성도 이중구조 나노선이 순수 나노선보다 60% 가량 높은 특성용량을 발현한다(그림 9).

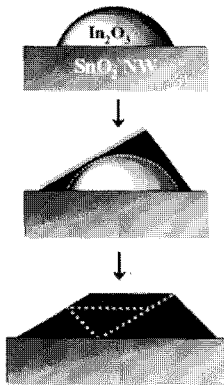
1차원 나노 구조체를 이용한 리튬 이차전지용 음극재료연구는 2008년, Y. Cui 등에 의해 보고된 Si 나노선 합성을 통해 더욱 주목을 받게 됐다 [15]. 이들은 그림 10(a)와 같이 화학 기상증착법을 이용하여 Si 나노선을 촉매역할의 Au가 코팅된 금속 집전체 위에 직접 성장시켰다. 이와 같이 집전체 위에 전극 물질이 바로 성장한 경우를 자가 지지 전극 (Self-supported Electrode)으로 일컫는데, 이는 일반적으로 이차전지용 전극을 제조할 때 사용되는 전자통로 역할의 도전재가 전혀 혼합되지 않고, 나노선 각각이 집전체와 연결됨으로써 전자를 바로 공급받을 수 있기 때문이다. 즉, 리튬 합금/탈합금 금속을 자가 지지법으로 성장하면, 속도특성과 사이클 안정성 측면 모두에서 성능개선을 기대할 수 있다. 그림 10(b)는 자가 지지 Si 나노선 전극의 전기화학적 성능평가 결과를 나타낸 것인데, 1C의 높은 전류 밀도 하에서도 2100 mAh/g이 넘는 고용량 (탄소계물질의 5배)을 달성했다. 또한 결정질 Si와 비정질 Si를 코어-셸 나노선 구조로 화학 기상증착법을 이용해 합성하여, 고용량, 고출력, 사이클 안정성을 얻었다 [16]. 이 연구는 비단 코어-셸 나노선을 자가 지지 전극형태로 구현했을 뿐만 아니라 결정질 Si와 비정질 Si의 리튬반응 전압차이를 활용했다는 데에 큰 의미가 있다. 즉, 정전류 (Galvanostatic) 충·방전 사이클 과정에서 전압의 하한선을 150 mV로 정하면, 코어의 결정질 Si는 집전체로부터 전자를 전달해주는 매개체 역할을 하고, 셸의 비정질 Si가 전해질에서 공급된 리튬과 반응하는 활물질 역할을 하게 되는 것이다. 이에 따라, 코어-셸 Si 나노선 자가 지지 전극은 100 사이클 후에도 초기용량의 90%가 유지된 1000 mAh/g 가량의 고용량을 달성하였다. 자가 지지 전극법을 이용하면, 다양한 전이금속화합물 음극물질에서도 고용량, 고출력, 안정된 사이클 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다.

2.3 2차원 나노 구조체 기반의 음극재료

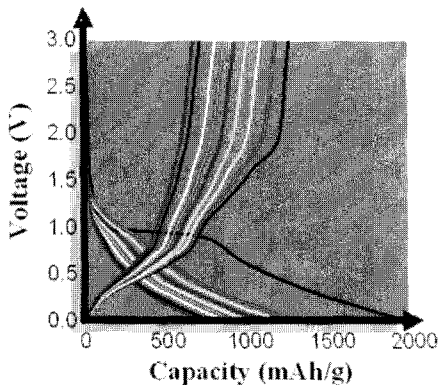
나노 시트, 나노 플레이트 등의 2차원 나노 구조체



(a)



(b)

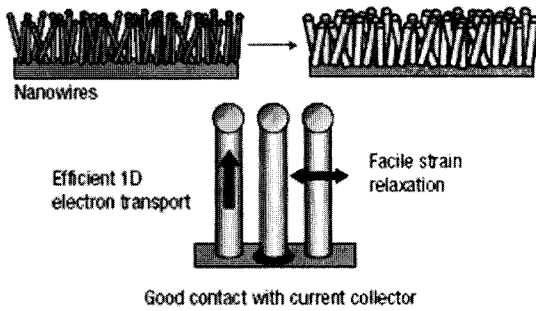


(c)

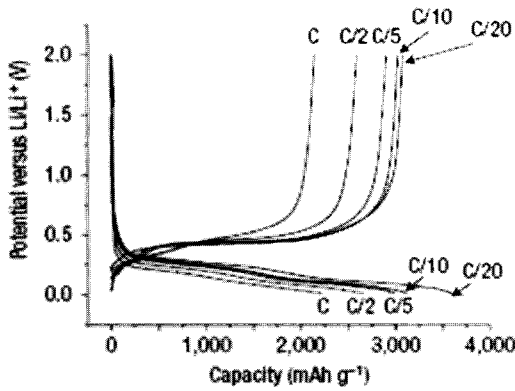
그림 9. SnO₂-In₂O₃ 코어-셸 이종구조 나노선 전극형성 및 충·방전특성.

는 c축 방향으로 제한된 길이를 가지면서 동시에 a축과 b축 방향으로 길게 뻗어있는 비등방적 형상의 물질을 뜻한다. 2차원 나노 구조체는 구조적 특이성에서 오는 독특한 전기적, 자기적, 광학적 성질을 지니고 있어 매력적이지만, 구조자체가 불안정하여 1차원의 튜브형태 등으로 쉽게 말리기 때문에 합성하기가 쉽지 않다. 그럼에도 불구하고 전자산업, 촉매산업, 에너지산업 등 다양한 분야에서 꾸준히 관심을 보이고 있는데, 리튬이온 이차전지 분야에서도 2차원 나노 구조체를 음극재료로써 이용한 연구결과가 꽤 보고되었다. 삽입/탈리 반응을 하는 탄소계 물질 중, 2차원 구조체인 그래핀 나노 시트가 최근 들어 이차전지 음극재료로써 가장 각광받고 있다. 그래핀은 CNT를 펼친 물질로써 단일층 탄소원자들이 육각형 형태로 결합, 배열되어 있다. 따라서 면방향(In-plane)으로 전자의 이동이 효과적으로 일어나기 때문에 전기적특성이 우수하고, 2600 m²/g를 넘는 넓은 표면적으로 가진다.

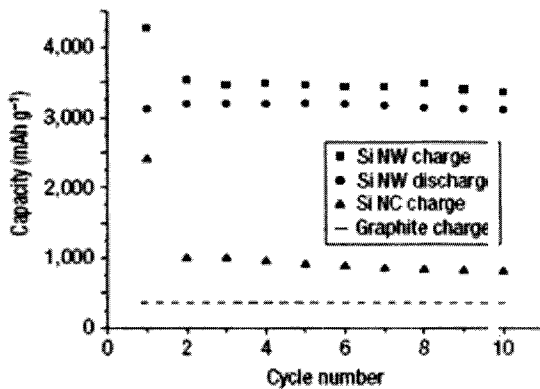
I. Honma 등은 2008년, 여러 층의 그래핀 시트로 구성된 나노 시트를 제조한 뒤, CNT나 C₆₀ 등과 혼합하여 나노 복합체를 합성하였다 [17]. 먼저, 벌크 Graphite를 층별로 박리(Exfoliation) 시키면 산화된 그래핀 시트(Oxidized Graphene Sheet)가 생성되고, 이를 환원시키면 얇고 구부러진 종이형태의 그래핀 나노 시트(GNS)가 형성된다. GNS는 2~5 nm의 두께를 가지는데, 이는 6~15개의 단일층 그래핀 시트가 층층이 쌓인 결과이다(그림 11(a)). GNS를 단독으로 또는, CNT나 C₆₀과 혼합하여 나노 복합체 형태로 이차전지 특성 평가를 하면 Graphite의 정전류 전압 추이곡선과 다른 경향을 보인다(그림 11(b)). GNS, GNS+CNT, GNS+C₆₀는 리튬이 삽입될 때 2.5 V에서 전압곡선이 기울어지기 시작하며, 뚜렷한 전압 평탄면 없이 0.5 V 이하에서 큰 특성용량을 나타낸다. 이러한 추이 곡선은 이들 새로운 탄소계 물질들이 적어도 2종류 이상의 리튬 저장 장소를 가지고 있음을 의미하며, 세 음극물질은 Graphite의 이론용량인 372 mAh/g을 훨씬 상회하는 특성용량을 발현한다. 이렇게 향상된 이차전지 특성을 설명하기 위해 이들은 2가지의 이유를 제시했다. 먼저



(a)



(b)

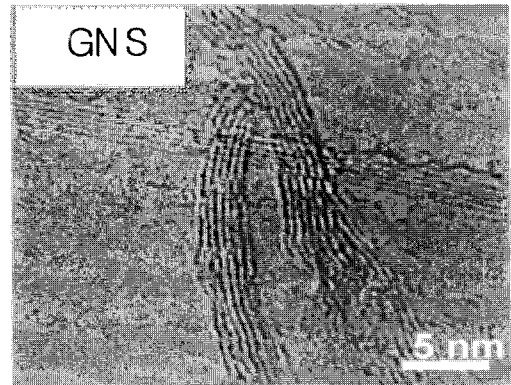


(c)

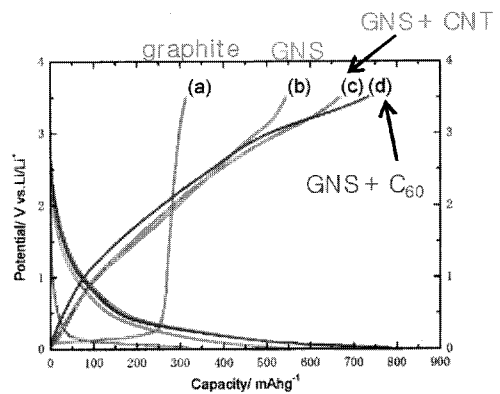
그림 10. (a) 자가 지지 나노선 전극의 전기화학 반응 전후의 모식도, (b) 자가 지지 Si 나노선 전극의 정전류 전압 추이 곡선 및 사이클 특성.

GNS, GNS+CNT, GNS+C₆₀은 Graphite와 다른 전자구조 (Electronic Structure)를 가지고 있고, 다음으로는 LiC₆의 정규 리튬 저장장소 외에 추가 저장장소가 생성되기 때문이다. 한편, 이들은 CNT나 C₆₀가 들어간 나노 복합체가 순수 GNS보다 뛰어난 용량을 보이는 것은 CNT와 C₆₀ 내부에 존재하는 π-전자가 GNS의 층간거리를 증가시켜 더 많은 수의 리튬을 저장하는 데에서 기인한다고 밝혔다.

또한, J. Cheon 등은 다른 삽입/탈리 반응 물질인 WS₂의 나노 시트 결정을 합성하여 리튬이온 호스트 (Host)로 응용하였다 [18]. 2차원 WS₂ 나노 시트는 1차원 구조체인 W₁₈O₄₉ 나노 로드를 펼침으로써 얻



(a)



(b)

그림 11. (a) GNS의 고분해능 투과 전자현미경 사진, (b) Graphite, GNS, GNS + CNT, GNS + C₆₀의 정전류 전압 추이곡선 비교.



어진다. $W_{18}O_{49}$ 나노 로드를 황화(Sulfidation) 시키면 말려 있던 나노 로드 가 펼쳐지면서 단일층의 WS_2 나노 시트로 변형되고, Van Der Waals 상호작용에 의해 단일층 나노 시트는 서로 결합하여 층상구조의 나노 시트가 된다. 합성된 WS_2 나노 시트는 전해질과 접촉하는 면적이 넓을 뿐만 아니라 층상구조이기 때문에 리튬이온이 용이하게 확산할 수 있는 통로를 제공한다(그림 12). 따라서 원자 하나당 3.5개의(=377 mAh/g) 리튬이온이 삽입될 수 있고, 30 사이클 후에도 안정적인 사이클 특성을 보인다.

전환반응을 하는 음극재료들의 2차원 나노 구조체도 보고되고 있는데 [19], 최근 보고된 물질은 솔벤법을 통해 합성된 다성분계 물질, $Ca_3Co_4O_9$ (또는 $Ca_3Co_3FeO_9$)로써 층상구조의 나노 플레이트 형태를 가진다. 이 물질은 암염구조(Rock-salt Structure) 형태의 $[CaO-CoO-CaO]$ 층과 CdI_2 구조 형태의 $[CoO_2]$ 층이 교대로 쌓여있고, 34 S/cm의 높은 전기전도도를 가진다(그림 13). 열전 재료로써 주로 연구되던 $Ca_3Co_4O_9$ 나노 플레이트는 이 연구에서 리튬과 반응할 수 있음이 발견되었는데, 처음 리튬 주입시 $Ca_3Co_4O_9$ 나노 플레이트는 Co 나노 도메인이 Li_2O 비정질 매트릭스와 CaO 매트릭스에 의해 균일하게 둘러싸인 다중상 복합체로 비가역 분해된다. 이어 리튬을 전극으로부터 추출해내는 산화과정을 거치면 CaO 매트릭스는 그대로 유지된 채 Co_3O_4 나노 도메인이 고른 분포로 형성된다. 이후 이어지는 충·방전 과정은 Co_3O_4 와 $Co-Li_2O$ 간의 전환반응에

의해 일어난다. 주목할 만한 것은 $Ca_3Co_4O_9$ 나노 플레이트가 뛰어난 사이클 안정성을 나타낸다는 사실이다. 일반적인 Co_3O_4 나노 입자가 사이클 횟수에 따라 특성용량이 감소하는 것에 비해 $Ca_3Co_4O_9$ 은 50 사이클 후에도 500 mAh/g의 용량을 안정적으로 발현하는데, 이는 CaO 매트릭스(방관자 매트릭스)의 존재에 기인한다. CaO 매트릭스는 리튬과 반응하지 않는 비활성물질이기 때문에 충·방전 과정동안 활물질을 둘러싼 채, 나노 도메인 Co_3O_4 의 전환반응 도중 발생하는 입자 간의 응집이나 조성 불균일 현상을 억제하는 역할을 한다. 또한 $Ca_3Co_3FeO_9$ 나노 플레이트는 5C에서 330 mAh/g이 넘는 우수한 속도특성을 나타내는데, 이것도 CaO 매트릭스의 역할과 밀접한 관련이 있다. 즉, CaO 매트릭스로 인해 전기화학 반응도중 발생하는 전기적 고립현상이 억제되고, 전하 전달반응이 용이하게 일어나 과전압현상 또는 분극현상이 감소하게 되는 것이다.

한편, 리튬 합금/탈합금반응을 하는 음극재료들의 2차원 나노 구조체 합성에 대한 연구는 2007년, B. Park 등에 의해 이뤄진 바 있다 [20]. 그림 14는 무촉매의 용매열 합성법(Solvothermal Method)를 이용하여 190 °C에서 제조된 SnS_2 나노 쉬트를 나타낸 것이다. 합성된 SnS_2 나노 쉬트는 2 nm 정도의 매우 얇은 두께를 가지며, 결정성이 좋은 것을 알 수 있다. 170 °C에서 제조되어 결정성이 낮은 전극과 달리, 190 °C에서 합성한 나노 시트의 경우, 50 사이클 후 450 mAh/g(초기 용량의 95% 정도)에 달하는 우수한 특성용량을 나타낸다.

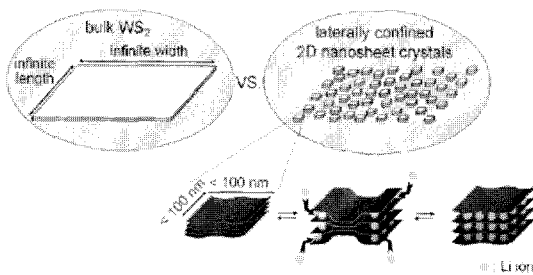


그림 12. WS_2 전극에 리튬이 삽입되는 원리를 보여주는 모식도.

3. 요약 및 향후 전망

리튬이온 이차전지의 특성은 음극이나 양극재료의 특성에 의해 결정적으로 좌우된다. 따라서 전극재료의 용량특성이나 속도특성, 사이클 안정성을 개선하는 것이 차세대 에너지 저장소자 기술의 핵심이라고 할 수 있겠다. 앞선 2장에서 살펴봤듯이, 0차원, 1차원, 2차원 구조의 나노 전극재료들은 다양한 장점을 지녔기에 이러한 발전을 선도할 수 있을 것으로 보인다. 먼저 나노 재료는 전극과 전해질과의 접

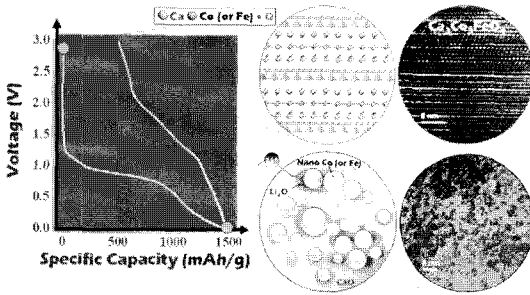


그림 13. 층상 구조 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 나노 플레이트의 충방전 후 미세구조의 변화.

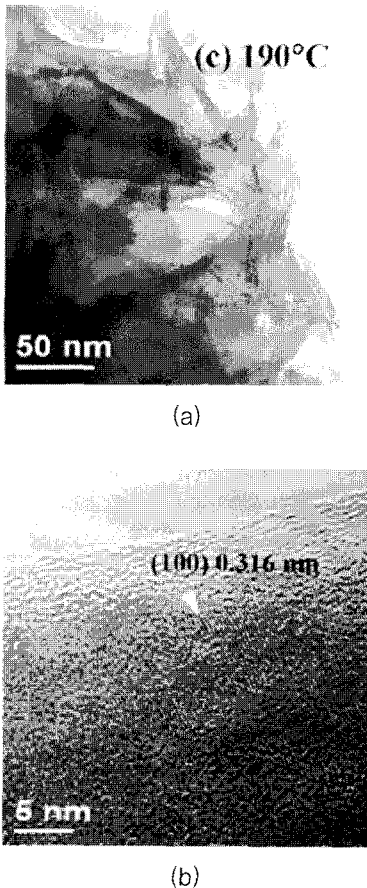


그림 14. 190 °C에서 합성한 SnS_2 나노 시트의 저배율 및 고분해능 투과 전자현미경 사진.

촉면적이 매우 넓고, 리튬이나 전자와 같은 전하 나르개의 이동거리가 매우 짧다. 또한, 리튬과의 충전 및 방전반응 시 발생하는 전극의 부피변화를 효과적으로 흡수할 수 있으며, 빠른 속도로 리튬을 주입/추출할 수 있다. 뿐만 아니라, 전환반응과 같이 새로운 반응이 발견되어 전극재료 연구에 또 다른 방향성을 제시하기도 한다. 이와 같이 나노 크기에서 발생하는 여러 가지 장점을 살려 삽입/탈리 반응을 하는 탄소계, TiO_2 등의 음극물질은 용량특성뿐만 아니라 속도특성을 향상시킬 수 있었다. 그리고 전환반응을 하는 전이속산화물의 경우, 한계점으로 지적되어 온 느린 속도특성을 대체 음이온 치환, 방관자 매트릭스 형성 등과 같은 방식을 이용해 개선하였다. 또한 Si, Ge, Sn 등의 리튬 합금 기반 물질들은 나노 복합체 형성, 1차원 자가 지지 전극법 등 여러 방법을 통해, 지속적인 사이클 반응에 따른 급격한 부피변화를 해소하여 안정적인 사이클 특성을 확보했다.

향후, 대다수 국가는 에너지 기반산업을 주축으로 자신들의 산업구조를 재편할 가능성이 높은 만큼, 에너지를 발생, 변환, 저장하는 기술은 그 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다. 전기화학 반응을 통해 에너지를 얻을 수 있는 차세대 기술은 크게 태양전지, 연료전지, 이차전지로 분류할 수 있다. 태양전지와 연료전지에 비해 이차전지 분야는 지금까지 연구, 개발된 진척도가 상당히 높기에 실제 상용화를 목표로 자동차산업, 전자산업 등 각종 영역에서 관심을 보이고 있다. 특히, 고출력 밀도와 고에너지밀도가 가능한 리튬이온 이차전지의 경우, 현재의 전극재료가 갖는 한계가 극복된다면 산업으로의 응용에 더욱 박차를 가할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 0차원, 1차원, 2차원 나노 구조체를 합성하여 리튬이온 이차전지에 응용한 과거 연구 사례들로부터 미래의 에너지 수요를 충족시킬 만한 새로운 패러다임의 나노 전극재료를 연구 및 개발하는 것은 매우 중요한 과제이자 의미 있는 일이라 할 수 있다.

참고 문헌

[1] P. Poizot, S. Larulled, S. Grugeon, L. Dupont, and



J. -M. Tarascon, Nature, Vol. 407, p. 496 (2000).

[2] D. Larcher et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 150, p. A133 (2003).

[3] J. Hassoun, S. Panero, and B. Scrosati, J. Power Sources, Vol. 160, p. 1336 (2006).

[4] W. -M. Zhang et al., Adv. Mater., Vol. 20, p. 1160 (2008).

[5] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, and B. Park, Chem. Mater., Vol. 17, p. 3297 (2005).

[6] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, and F. -M. Petrat, Chem. Comm., p. 1566 (2005).

[7] Q. Fan, P. Chupas, and M. S. Whittingham, Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 10, p. A274 (2007).

[8] Y. G. Guo, Y. S. Hu, W. Sigle, and J. Maier, Adv. Mater., Vol. 19, p. 2087 (2007).

[9] D. -H. Lee, D. -W. Kim, and J. -G. Park, Cryst. Growth Des., Vol. 8, p. 4506 (2008).

[10] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, and P. G. Bruce, Adv. Mater. Vol. 17, p. 862 (2005).

[11] K. T. Nam et al., Science, Vol. 312, p. 885 (2006).

[12] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, and L. A. Archer, Adv. Mater., Vol. 20, p. 258 (2008).

[13] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, and J. -M. Tarascon, Nature Mater., Vol. 5, p. 567 (2006).

[14] D. -W. Kim et al., Nano Lett., Vol 7, p. 3041 (2007).

[15] C. K. Chan et al., Nature Nanotech., Vol. 3, p. 31 (2008).

[16] L. -F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui, Nano Lett., Vol. 9, p. 491 (2009).

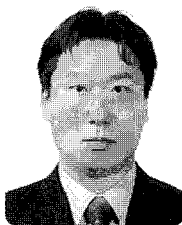
[17] E. Yoo et al., Nano Lett., Vol. 8, p. 2277 (2008).

[18] J. -W. Seo et al., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 46, p. 8828 (2007).

[19] Y. D. Ko et al., J. Mater. Chem., Vol. 19, p. 1829 (2009).

[20] T. -J. Kim, C. Kim, D. Son, M. Choi, and B. Park, J. Power Sources, Vol. 167, p. 529 (2007).

저|자|약|력



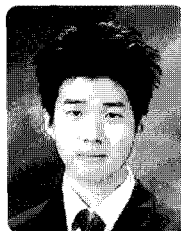
성 명 : 김동완

◆ 학 력

- 1995년 서울대 무기재료공학과 공학사
- 1997년 서울대 대학원 재료공학부 공학석사
- 2001년 서울대 대학원 재료공학부 공학박사

◆ 경 력

- 2001년 - 2003년 서울대 신소재공동연구소 박사 후 연구원
- 2003년 - 2005년 MIT 재료공학과 박사 후 연구원
- 2005년 - 2009년 KIST 나노과학연구본부 나노재료 연구센터 선임연구원
- 현재 아주대 화공신소재공학부 조교수



성 명 : 강진구

◆ 학 력

- 2005년 서울대 재료공학부 공학사
- 2007년 서울대 대학원 재료공학부 공학석사

◆ 경 력

- 2007년 - 현재 KIST 나노과학연구본부 나노재료 연구센터 연구원



성 명 : 박재관

◆ 학 력

- 1982년 서울대 농업공학과 공학사
- 1984년 서울대 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1995년 Alfred Univ. 재료공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1985년 - 현재 KIST 책임연구원
- 2007년 - 현재 KIST 나노과학연구본부 나노재료 연구센터장