



장 희 동 | 한국지질자원연구원 희유자원연구센터 센터장 | e-mail : hdjang@kigam.re.kr

이 글에서는 에너지 저장 및 변환 장치로 대표적인 리튬이온 이차전지 및 연료전지, 염료감응형 태양전지와 관련된 입자 기술과 연구개발 동향에 대해서 소개하고자 한다.

에너지 저장 및 변환기술의 중요성

최근 화석 에너지의 고갈과 점점 심각해지는 환경 오염 문제로 차세대 청정에너지 개발에 대한 중요성이 확대되고 있다. 에너지는 역학, 열, 전기, 빛, 화학, 핵에너지 등으로 존재하는 형태에 따라서 분류할 수 있고, 이들은 다른 형태의 에너지로도 변환이 가능하다. 과거의 에너지 변환은 저효율적인 에너지 변환방식이 주로 이용되어 왔으며, 다양한 환경오염을 유발하였다. 요즘 들어 이와 같은 에너지 변환방식이 아닌 환경오염을 최대한 억제하면서 고효율의 에너지로 변환하는 방법에 대해 관심이 집중되고 있다. 특히 큰 문제점으로 부각되고 있는 지구온난화 유발 가스인 이산화탄소(CO₂)의 발생을 억제하고 전기에너지로 변환될 수 있는 신재생에너지원 개발이 전 세계적인 주목을 받고 있다. 선진국의 경우, 화석에너지 의존도에서 탈피하여 다각적인 에너지원으로서 신재생에너지를 이용하고자 많은 노력을 기울이고 있다.

그림 1에 나타낸 바와 같이 에너지원의 대부분을 화석연료 및 원자력과 같은 수입자원에 의존하는 우리나라의 경우, 신재생에너지를 이용한 에너지원의 다각화 및 자립화가 절실히 요구된다. 이는 기존 화석연료의 고갈에 대비한 에너지 국산화 및 글로벌 환경규제에 대비한 에너지 경쟁력 향상에 기여할 것이다. 신재생에너지에 대한 대규모 투자 및 연구개발을 통하

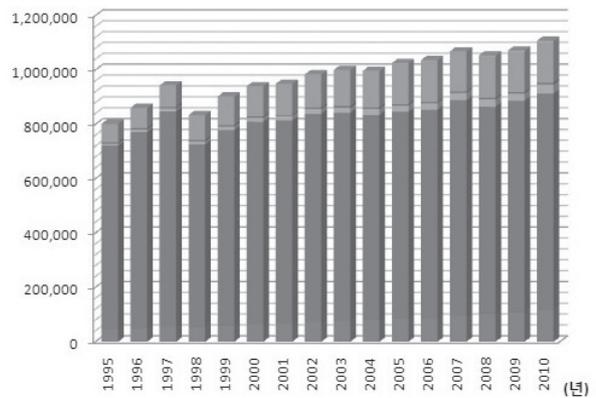


그림 1 국내 에너지 소비 현황

여 신재생에너지 공급량을 늘려야 할 필요성이 있다. 따라서 이 글에서는 신재생에너지 분야의 에너지 변환 및 저장 장치로 대표적인 리튬이온 이차전지, 연료전지 및 염료감응형 태양전지와 관련된 입자 기술과 연구개발 동향에 대해서 간략하게 소개하고자 한다.

리튬이온 이차전지와 입자기술

이차전지는 화학에너지가 전기에너지로 변환되는 방전과 역방향인 충전 과정을 통하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말하며, 니켈카드뮴전지, 니켈수소전지, 리튬이온전지 및 리튬이온폴리머전지 등이 있다. 이 중에서 에너지 밀도가 가장 우수한 리튬이온 이차전지에 대하여 소개하고자 한다.

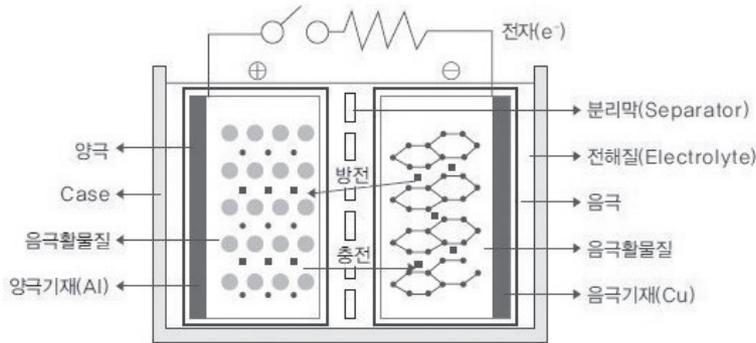


그림 2 리튬이온 이차전지의 원리 및 구조

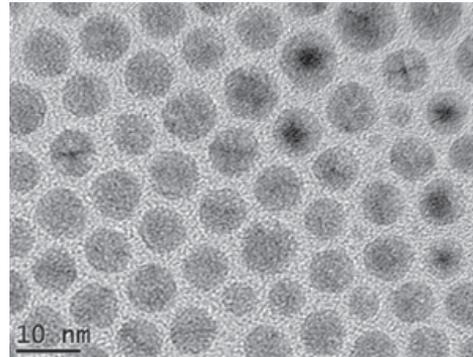


그림 3 리튬이차전지용 양극활 물질 나노입자

리튬이온 전지는 1990년대 이후 휴대용 소형 전자 기기의 에너지원으로서 현재 대부분의 이동 통신용 기기 및 휴대용 전자기기의 전원으로 주로 사용되고 있다. 그 이유는 리튬이온 이차전지는 작동전압이 3.6~3.7볼트(V)로 높아서 니카드전지나 니켈수소 전지 3개를 직렬 연결했을 때 얻는 전압과 동일하고, 에너지밀도가 커서 동일 용량을 갖는 니카드전지와 비교해서 무게는 절반으로, 부피는 40~50% 정도로 작아 질 수 있기 때문이다.

리튬이온 이차전지는 정극, 부극, 분리막, 유기 전해액으로 구성되어 있으며, 정극에는 주로 코발트산 리튬을 부극은 탄소재료를 이용하고 있다. 두 가지 모두 층상구조의 물질이고 충·방전 반응은 정극과 부극간의 리튬이온의 이동에 의하여 행해진다.

리튬이온 이차전지의 부극으로 흑연을 사용하는 연구는 오래전부터 진행되어 왔지만, 흑연계 재료는 리튬전지에 통상 사용되는 프로필렌 카보네이트계 전해액이 충전 시 흑연에 의해서 분해되므로 충분한 성과를 올릴 수 없었다. 그 후 1990년대에 들어서 흑연계 재료를 사용한 리튬이온 이차전지가 실용화되었다. 리튬이온 이차전지에 사용되는 흑연재료는 천연흑연계, 메조카본마이크로 비드(mesocarbon micro bead)계, 펫치계 탄소섬유 흑연화 제품 등이 사용되고 있다.

리튬이온 이차전지는 일반적으로 리튬코발트 산화물(LiCoO₂)과 같은 리튬 전이금속 산화물을 양극활 물질로 사용하고 흑연계 물질을 음극활 물질로 사용하고 있으며, 리튬이온의 이동 통로 역할을 하는 전해액은 비교적 높은 전압에서도 안정한 카보네이트계 유기용매를 사용하고 있다. 그림 2에는 리튬이온 이차전지의 구조를 도시하였다. 리튬이온 전지의 충전 시에는 리튬이온의 원천역할을 하는 양극활 물질에서 리튬이온이 탈리하여 리튬이온의 저장소 역할을 하는 음극의 탄소층상구조의 층간으로 이동하고, 방전 시에는 이와 반대로 리튬이온이 음극에서 양극으로 되돌아가면서 전기를 발생한다. 표 1에 현재 양극활 물질로 사용되고 있거나 연구되고 있는 소재들을 열거하였으며, 각각의 특징들을 간략하게 보여주고 있다. 상용화된 리튬이온전지의 양극활 물질로 주로 쓰이는 리튬코발트 산화물의 경우, 합성이 용이하고, 용량 및 출력이 비교적 높은 편이나 코발트계의 가격이 다른 소재에 비하여 상대적으로 높은 편이다.

리튬이온 이차전지용 음극 활물질 기술은 기존의 탄소 소재에서 고에너지밀도를 나타내는 실리콘계, 주석산화물계, 리튬 및 리튬합금, 탄소복합체 소재에 대한 기술개발이 이루어지고 있으며, 리튬이차전지용 양극 활물질 기술은 기존의 리튬코발트 산화물에서 보다 높은 에너지밀도를 얻기 위하여 새로운 소재에

표 1 리튬이온전지용 양극활 물질 입자들의 비교

	LCO (LiCoO ₂)	NCA (LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂)	LMO (LiMn ₂ O ₄)	NMC (Li[Co _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3}]O ₂)	LFP (LiFePO ₄)
구조	Layered	Layered	Spinel	Layered	Olivine
가역용량(mAh/g)	140	180	120	170	150
전압(V)	3.6	3.5	3.8	3.6	3.45
장점	고전도도, 합성용이	고용량, 전해질 안정성	저가, 친환경, 고안정성	고용량, 중저가, 열적 안정성	저가, 친환경, 방전곡선평탄
단점	고가, 저안정성	고가, 합성 어려움, 열적 불안정	저용량, Mn용해	낮은 Tap 밀도	저전도도

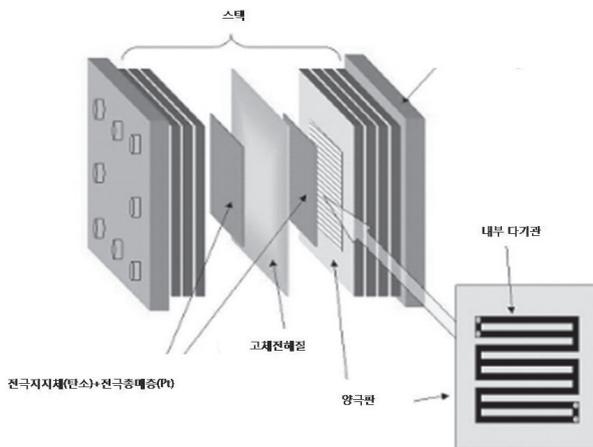


그림 4 연료전지의 구조

대한 기술개발이 이루어지고 있다. 또한 표면개질하거나 입자 형상 및 크기를 제어하여 고출력화를 기하는 기술개발이 진행 중이며, 리튬이차전지용으로 에너지밀도는 낮으나 고출력, 장수명 특성이 우수한 나노입자 티탄산리튬(Li₄Ti₅O₁₂)계의 음극활 물질 기술개발이 진행되고 있다. 그림 3에는 양극활 물질로 사용되는 나노입자의 사진을 나타내었다. 음극활 물질의 경우 안정성 및 가역성이 우수한 흑연계 활물질을 주로 사용하고 있지만, 휴대용 전자기기의 다양화 및 고기능화, 하이브리드 자동차 개발 등으로 인하여 용량 및 출력이 보다 우수한 음극활 물질 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 이와 관련하여 실리콘 또는 주석계 활물질이 리튬과 화합물 형성반응을 통하여 다

량의 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

연료전지와 입자기술

연료전지는 연료의 산화에 의해서 생기는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 전지이며 미래의 무공해 전력 공급 장치라는 점에서 차세대 청정에너지 발전 시스템으로 각광받고 있다.

연료전지는 그림 4와 같이 크게 연료전지 본체와 연료개질 장치, 전력변환장치로 구성된다. 그 중 전극지지체는 촉매층을 지지하는 역할 외에도 전극 촉매층과 분리판 사이의 전류 집전체 역할을 하며 전지 내의 반응물과 생성물의 촉매 층의 안과 밖으로 통하는 매개체가 된다. 따라서 전극지지체는 다공성이어야 한다. 즉 전극지지체는 분리 판을 통과하여 들어온 수소와 혹은 산소가 전극 반응 면(촉매 층)에 도달할 수 있도록 50~90% 정도의 기공률을 가진 탄소종이(carbon paper)를 주로 사용한다. 전극지지체는 전극 촉매층을 형태를 일정하게 유지하여 전해질과 접촉면을 일정하게 만들어 주는 역할도 수행한다. 전극 내의 저항을 최소화하기 위해서 전극 지지체의 전도도는 매우 높아야 한다.

연료전지에서 수소와 산소를 사용하기 위하여 이들



을 전해질에 공급하여 주어야 한다. 그 외에 가스와 전해질 사이의 경계층에서 반응이 일어나도록 촉매를 설치하여야 한다. 전극촉매는 수소와 산소에 대한 촉매활성과 전기화학적 내구성이 우수한 백금(Pt) 또는 백금 합금촉매가 사용되고 있다. 전체 고분자전해질 연료전지의 제조비용에서 고가의 귀금속인 백금 또는 백금 합금 촉매가 차지하는 비중이 매우 높아 연료전지의 상용화를 위해서는 촉매의 비용절감이 가장 많이 요구되고 있다. 백금 촉매의 사용량을 줄이고 백금 촉매를 효율적으로 이용하기 위하여 입자의 미립자화에 의한 표면적을 증가시키는 방향으로 연구가 진행되고 있으며, 현재의 촉매입자의 입경은 2~3nm 정도이다(그림 5). 최근에 백금 촉매의 활성을 높이기 위한 방법으로 탄소 나노튜브에 백금 나노 입자를 고르게 분산시켜 연료전지의 성능을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

연료전지 시스템의 제조비용 중 66%를 스택이 차지하고 있으며, 스택 비용 중 77%는 백금 나노입자로 구성된 촉매가 차지하고 있다. 따라서 고분자전해질 연료전지의 상용화를 이루기 위해서는 백금 촉매의 사용량 절감이 필수적이라 할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 입자크기를 조절하여 촉매의 반응표면적을 확대함으로써 촉매의 사용량을 저감하는 것과 더불어 전극을 고분자 전해질에 분산하여 전극에 도포 시, 백금 촉매가 고분자전해질과 적절히 배치되어 백금 촉매의 이용률을 높이는 연구들이 현재 진행되고 있다. 이 밖에도 양극측 촉매에서 연료 중 불순물에 의한 손상과 성능감소 문제를 줄여주고, 음극 측에서는 루테튬(Ru), 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu) 등의 합금화를 통하여 촉매 활성을 향상시키는 연구가 병행되고 있다.

이러한 연료전지의 전극 개발에서 핵심은 저비용, 내구성, 장수명, 고효율이라 할 수 있다. 따라서 향후 백금 사용량의 절감을 위한 전극제조법, 백금 합금화

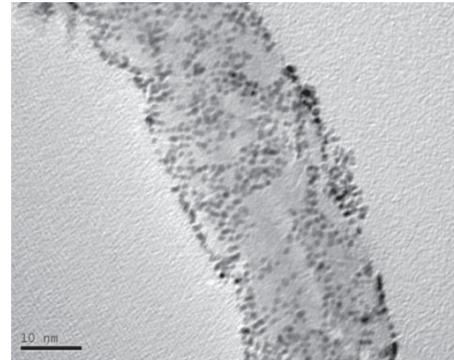


그림 5 연료전지용 카본나노튜브(CNT)-백금(Pt) 나노입자

를 통한 내구성 향상, 또는 백금 촉매를 대체할 수 있는 저비용 촉매개발 등의 연구가 지속되어야 할 것으로 판단된다.

염료감응형 태양전지와 입자기술

태양전지는 태양광선의 조사(照射)에 의한 에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 반도체 장치로서 셀을 구성하는 소재에 따라 실리콘계, 화합물계, 기타 염료감응형 및 유기박막 태양전지 등으로 분류된다. 그 중 염료감응 태양전지는 실리콘계 태양전지에 비하여 에너지 변환효율은 낮지만 저렴하고, 투명한 태양전지 셀을 형성할 수 있다는 장점으로 인하여 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

염료감응 태양전지의 경우 기존의 실리콘 및 화합물 반도체 태양전지와 다르게 빛에너지의 흡수와 전하이동 과정이 분리되어 있다. 태양의 빛에너지 흡수는 다공성 산화티탄(TiO₂) 반도체 표면에 코팅되어 있는 염료가 담당하고 전하의 이동은 다공성 산화티탄 반도체를 통하여 이루어진다. 그림 6에는 염료감응형 태양전지의 구조 및 루테튬계 염료의 구조를 나타내었다. 염료감응 태양전지에서 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 밴드 갭 에너지가 큰 반도체 나노 입자(직경 15~20nm) 산화물을 사용한다. 나노 크기의 물

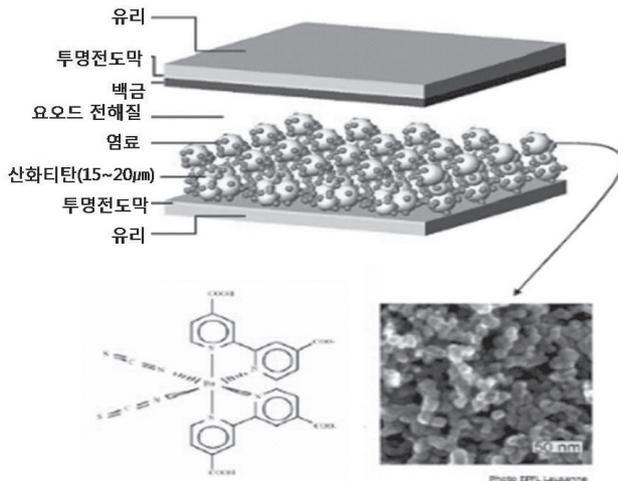


그림 6 염료감응형 태양전지의 구조 및 루테늄계 염료 구조

질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광 감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자 크기, 형상, 결정성 그리고 표면 상태를 조절하는 기술이 중요하다. 염료감응 태양전지용 나노 반도체 산화물을 선택할 때 가장 고려해야 할 부분은 전도대(band gap) 에너지 값이다. 반도체의 전도대 에너지는 염료의 가장 낮은 비점유 분자궤도함수(LUMO)보다 낮아야 하며, 현재 가장 많이 사용되는 산화물은 다공성 산화티탄으로서 루테늄계 염료의 LUMO 에너지보다 약 0.2eV 낮은 곳에 다공성 산화티탄 전도대 에너지가 위치하고 있다. 따라서 염료감응 태양전지 전극용 산화물을 선택할 경우 산화물의 전도대 에너지 값을 우선적으로 고려하여야 한다. 대표적인 산화물은 주로 다공성

산화티탄, 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화니오비움(Nb_2O_5) 등이며, 이들 물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 다공성 산화티탄으로 알려져 있다. 여기서 염료감응 태양전지의 나노 입자 산화물 전극을 제조할 때 고려해야 할 사항은 입자의 모양과 입자가 채워진 필름의 구조를 제어하는 기술로 연구가 필요하다.

염료감응형 태양전지에서 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 부분이 바로 나노전극 부분이다. 현재는 가장 일반적으로 사용되고 있는 것은 다공성 산화티탄 나노 입자이다. 다공성 산화티탄 대신 상대적으로 전도성이 좋은 산화아연(ZnO)로 대체하려는 움직임도 있었으며, 현재 새로운 소재의 개발을 위한 만흥 연구가 진행되고 있다. 또한, 다양한 표면 코팅과 첨가제를 통하여 전압을 0.9V 이상까지 상승시켜 보고자하는 시도가 있지만, 아직 상용화에 성공하지는 못하고 있다. 또한 염료감응 태양전지의 큰 장점으로 꼽았던 투명성을 높이기 위한 연구도 계속되고 있다.

맺음말

이상의 내용과 같이 최근 신재생 에너지 분야의 에너지 변환 및 저장 장치로 대표적인 리튬이온 이차전지, 연료전지 및 염료감응형 태양전지의 효율 향상을 위해 각각의 전지에 투입되어 핵심적인 역할을 하는 입자들의 조성 및 크기제어 기술의 개발이 높은 주목을 받고 있음을 알 수 있었다. 미래 첨단 에너지 저장 및 변환장치 분야에서 입자제조와 열유체 공학적 제어 기술의 융합이 한층 중요해질 것으로 사료된다.