

습식공정용 전하전달 유·무기 복합소재 기술

박종욱 · 문상진 · 김형준 · 안희준 · 이혜문

1. 기술의 정의

연료전지, 태양전지, 조명장치 등 고효율·저비용의 제품생산을 위한 습식공정용 유·무기 복합소재를 의미하며, 기능에 따라 전자, 정공, 이온의 전하 이동 효율을 향상시킬 수 있는 신소재의 개발 및 응용 기술로 향후 응용성이 매우 큰 분야라 할 수 있다. **그림 1**에 응용기술에

대한 예시를 표시하였다.

2. 기술의 필요성

국내 산업에 있어서 대부분의 연구는 기업 중심의 부품 및 응용 제

박종욱

1986 인하대학교 고분자공학과(학사)
 1990 인하대학교 고분자공학과(석사)
 1994 KAIST 화학과(박사)
 1994~1995 Univ. of Pennsylvania 화학과(Post-Doc.)
 1995~1998 삼성 SDI 연구소(선임연구원)
 1998~2002 충주대학교 고분자공학과(조교수)
 1999 Cornell Univ. 재료공학과(방문교수)
 2000 Clemson Univ. 물리학과(방문교수)
 2002~현재 가톨릭대학교 화학과(부교수, 교수, 센터장)

문상진

1979 서울대학교 화학공학과(학사)
 1981 KAIST 화학공학과(석사)
 1988 KAIST 화학공학과(박사)
 1992~1993 (미) Purdue대 화학공학과(Post-Doc.)
 1981~1984 (주)대우엔지니어링 플랜트사업부 대리
 1988~현재 한국화학연구원 선임/책임연구원(현 에너지소재연구센터장)

김형준

1989 한양대학교 공업공학과(학사)
 1996 Univ. of Texas at Arlington 화학과(석사)
 2002 Case Western Reserve University 고분자공학과(박사)
 2002~2004 삼성 SDI 연구소 에너지랩(책임연구원)
 2004~현재 한국과학기술연구원 연료전지센터(선임/책임연구원)

안희준

1996 부산대학교 고분자공학과(학사)
 1998 부산대학교 고분자공학과(석사)
 2004 Univ. of Massachusetts Lowell 화학과(박사)
 2004~2005 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 화학과(Post-Doc.)
 2005~현재 한양대학교 응용화학생명공학부(조교수)

이혜문

1994 경희대학교 환경학과(학사)
 1996 경희대학교 환경학과(석사)
 2006 Hiroshima University 화학공학과(박사)
 1996~2000 한국기계연구원(연구원)
 2001~2002 한국기계연구원(선임연구원)
 2006~현재 한국기계연구원 부설 재료연구소(선임연구원)

박종욱



문상진



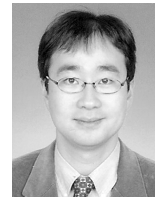
김형준



안희준



이혜문



Development of Organic/Inorganic Hybrid Materials with Charge Transporting Properties Using Solution Process

가톨릭대학교 화학과(Jongwook Park, Department of Chemistry, Display Research Center, The Catholic University of Korea, Bucheon, Kyunggi 420-743, Korea) e-mail: hahapark@catholic.ac.kr

한국화학연구원 에너지소재연구센터(Sang-Jin Moon, Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea)

한국과학기술연구원 연료전지센터(Hyoung-Juhn Kim, Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok, Seoul 136-791, Korea)

한양대학교 응용화학생명공학부(Heejoon Ahn, Department of Fiber and Polymer Engineering, Hanyang University, Seongdong, Seoul 133-791, Korea)

한국기계연구원 부설 재료연구소(Hye Moon Lee, Functional Materials Division, Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea)

품 연구가 핵심을 이루고 있으며, 부품에 사용되는 기초 소재의 경우 해외 기술에 의존하고 있는 실정이다. 기초 소재에 대한 연구는 많은 기간이 필요하므로 소재 분야의 기술 격차는 더욱 심각해지고 있어 해외 의존도가 높아지고 있다. 또한, 국내 에너지 산업분야의 경우 국가 미래에 에너지 자립도 재고와 저탄소 녹색성장 구현을 위해 많은 연구가 진행되고 있는 분야이며 미래의 고부가가치 산업중 하나인 에너지 산업분야의 경우도 대부분의 연구는 기업이나 연구소 중심의 소자 연구가 많이 진행되고 있지만, 기초 소재에 대한 연구는 일부 대학에서 기초연구를 진행하고 있는 초기 단계의 수준이다. 따라서 향후 미래 산업의 핵심 사업으로 육성하기 위해서는 무엇보다도 초기부터 기반 소재에 대한 원천기술 및 핵심기술이 필요하고, 이에 합당한 원천 및 핵심 특허 확보에 국가적인 지원이 필요한 시기라고 생각된다. 본 연구사업의 주된 연구 분야는 미래의 주축 산업인 에너지 분야에 있어서 저비용, 고효율, 고출력, 친환경의 에너지 발생, 에너지의 사용, 에너지의 저장이 가능한 새로운 전하전달 유기 복합소재에 대한 것으로 차세대 조명, 연료전지, 태양전지, 고효율 슈퍼커패시터 및 프린팅 가능한 전극 분야이다. 특히 본 연구는 기존에 사용되는 고비용의 건식공정이 아닌 저비용의 습식공정이 가능한 소재를 의미하며 그 기능으로는 전자, 전공, 이온의 전하이동 효율을 향상시킬 수 있는 신규 소재를 의미한다(그림 2).

이러한 전하전달 유기 복합소재를 이용한 세계 시장은 2019년에 20조원에 달할 정도로 매우 크기 때문에 해외 선진국들과의 치열한 시장 경쟁전에 맞서 기술 우위를 점하기 위한 원천기술 확보가 무

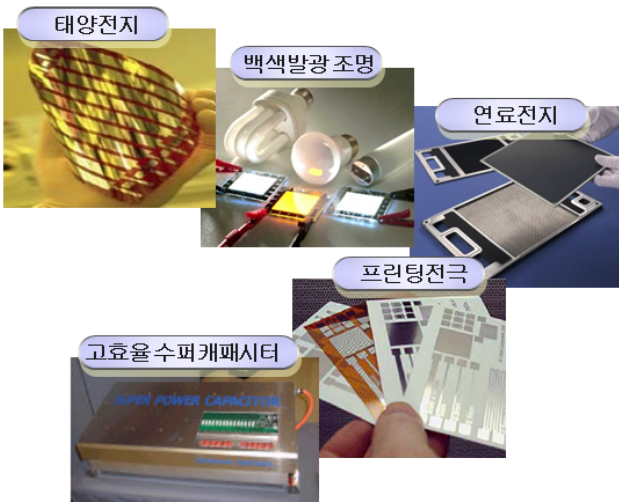


그림 1. 습식공정용 원천소재의 응용기술 예.

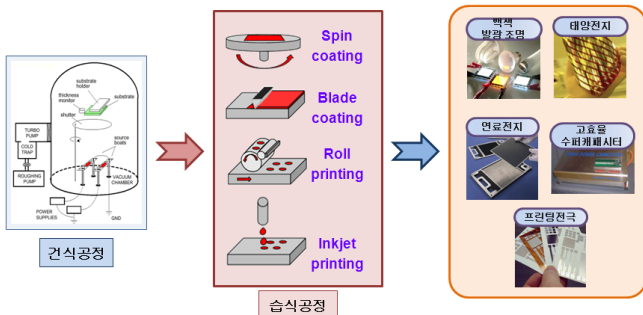


그림 2. 습식공정 소재 및 응용 가능한 분야.

엇보다도 중요하다. 따라서 전하전달 특성을 갖는 습식공정용 유기 복합소재의 기초 소재 구축 및 원천 기술 확보의 연구 중심 단계와 사업 연계된 핵심 심화 연구 단계 그리고 사업화 단계의 개발이 단계적으로 진행되어야 할 것이다. 저비용 에너지 사용 관점에서 차세대 백색조명소재 개발의 경우 습식공정이 가능한 고효율의 에너지절감이 우수한 친환경 광원 소재 기술 개발로 공정이 단순하고 광학필름이 불필요하여 공정단가가 낮으며 전력소모가 적고, 고휘도에서 밝기가 균일한 백색발광 소재의 원천기술 개발이다(그림 3). 또한 기존의 형광등(CFL)이 수은을 함유하고 있는 단점이 있는 반면 본 연구 사업에서 개발하고자 하는 소재는 무수은의 유기 소재로 친환경적이고 플라스틱 기판을 사용할 수 있어 플렉서블한 조명 구현이 가능하다. 만일 가정용 광원의 30%를 개발하고자 하는 습식공정용 백색 OLED 광원으로 대체시 연간 29.5백만 KWh의 전력 절감 효과를 얻을 수 있으며 모든 가정용 광원을 대체시 4~5개 원자로의 연간 발전량에 해당하는 전력을 절감 가능하다.¹⁻³ 미국, 일본, 유럽 등에서 백색 OLED 조명을 차세대 조명으로 선정하여 국가적인 연구개발 투자를 진행하고 있어 국내에서도 조명용 OLED에 대한 연구개발이 매우 시급한 실정이다.

에너지 발생의 관점에서 습식공정용 차세대 태양전지 소재기술은 대기 중에서 유해 설비가 필요치 않은 종래의 인쇄기술을 이용 roll-to-roll 방식에 의해 양산이 가능하다는 이점을 가진다. 또한 2020년 기준 현재의 반도체/전자산업 규모로 예측되는 3,000억불 태양광 시장을 선점하고 국가적인 경쟁력을 확보하기 위해서는 획기적인 구조의 신규 광소자 구조가 요구되며 소재 또한 유·무기 재료의 강점이 접목된 신규 나노복합 박막화 소재의 개발이 절실히 필요하다(그림 4).

고효율 유기 태양전지 기술의 확보를 위해서는 밴드갭 엔지니어링 기술, 박막특성 제어 기술, 계면제어 기술 등의 소자기술과 더불어 이를 근원적으로 가능케 하는 유기 하이브리드화를 통한 고전하이동도의 신규 소재 기술이 핵심 요소기술로 이에 대한 근본적인 소재 연구가 필요하다.

에너지 발생의 관점에서 또 다른 기술인 습식공정용 차세대 알칼리 연료전지 소재 기술은 기존에 연구되고 있는 높은 가격의 분리막(Nafion)과 고가의 귀금속인 Pt 계열의 촉매가 사용되어 상업화에 어려움을 겪고 있는 PEMFC(proton exchange membrane fuel cell, 고분자 전해질 연료전지)의 단점을 극복한 새로운 형태의 알칼리 연료

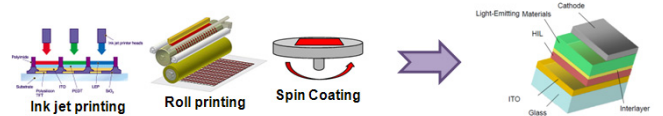
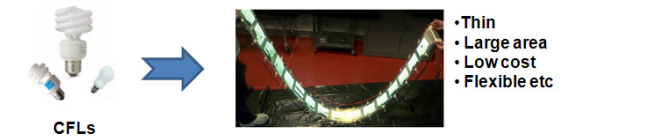


그림 3. 습식공정용 백색 OLED 광원 소재 기술.

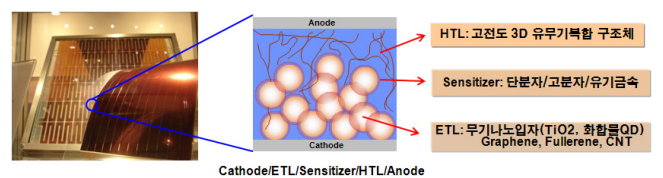


그림 4. 유기 복합 광전하 발생/캐리어 소재 및 구조 기술의 개념도.

전지(alkaline fuel cell: AFC) 개발이 중요하다. 특히 고체 전해질을 이용하는 고체알칼리연료전지(solid alkaline fuel cell: SAFC)에 대한 연구가 중요하다고 하겠다(그림 5).

고체알칼리연료전지 분야는 아직까지 뚜렷한 선두 주자가 없기 때문에 국내에서 원천 소재를 먼저 개발할 경우 새로운 산업 창출과 더불어 연료전지와 관련된 산업에서의 국제적인 주도권을 가질 수 있을 것으로 예상된다. 에너지 저장의 관점에서 슈퍼커패시터는 고출력 방전이 가능하며, 작동 온도 범위가 넓고 신뢰성이 우수하여 기존의 배터리의 단점을 보완하여 대체하거나 동시 적용으로 상호간에 발생하는 기술적 문제를 해결할 수 있는 새로운 개념의 에너지 저장장치이다.

메모리 백업용으로 부분적인 상업화가 이루어진 슈퍼커패시터는 반영구적인 수명 및 고출력 특성으로 인하여 향후 그 용도가 급격히 늘어날 것으로 기대되며 성능향상에 따라 2차전지의 병용이나 일부 대체가 가능한 친환경 전원장치로서 크게 주목받고 있다. 슈퍼커패시터 시장의 규모는 2009년 세계시장 7,300억원에서 2015년까지 65% 정도 성장하여 1조 2,000억원이 넘을 것으로 예상되며, 결과적으로, 디바이스로 업계의 기술력 향상 및 수익률 증대, 무역수지 향상을 위해 슈퍼커패시터용 전극재료의 국산화가 시급한 실정이다. 따라서, 초고용량, 고에너지밀도, 고과워밀도의 슈퍼커패시터의 개발을 위하여 전도성 고분자와 금속산화물의 장점을 모두 갖춘, 새로운 형태의 습식공정용 유기 무기 복합 슈퍼커패시터 나노소재의 핵심 원천기술 개발이 필요하다. 에너지 발생, 저장, 사용에 사용되는 습식공정용 소재를 이용한 소자의 경우 전자와 정공이 이동되기 위해서는 전극이 필수적이다. 이러한 전극소재도 습식공정으로 이루어져야만 저비용의 습식공정을 통한 소자 구현이 가능해질 수 있다. 현재까지 금(Au), 은(Ag) 등과 같이 일함수(work function)가 높은 금속에 대한 습식공정용 전극소재 개발은 활발히 진행되어 왔으며, 국내·외 일부에서는 이미 상용화도 이루어져 있는 상태이다. 반면 유기·무기 태양전지 및 OLED 등에서 오믹접촉(ohmic contact) 유도를 위해 필요한 저(低)일함수 금속 전극소재는 산화제어가 쉽지 않아 아직까지 습식공정용 소재로 개발되어 있지 않은 실정이다. 저일

함수 금속을 습식공정용 전극소재로 활용하기 위해서는 저일함수 금속의 산화제어가 우선적으로 이루어져야 하며, 습식프린팅 공정과 같이 비교적 간단한 방법으로 전극을 형성할 수 있도록 콜로이드 나노잉크 또는 페이스트 소재화 기술이 반드시 구현되어야 한다. 내산화 특성이 향상된 습식공정용 저일함수 유기/금속 복합 전극소재 개발이 이루어질 경우 고효율 전극소재를 값싼 공정으로 대량생산할 수 있을 뿐만 아니라 태양전지와 저에너지/고효율 제품인 OLED와 같이 오믹접촉을 필요로 하는 전자소자의 전극소재로 손쉽게 활용될 수 있어, 차세대 에너지 소자의 핵심소재 강국 실현을 위해서는 습식공정용 저일함수 유기/금속 복합 전극소재 개발이 반드시 필요한 원천소재기술이라 할 수 있다(그림 6).

3. 기술개발 동향

3.1 고효율 백색광원용 습식공정 유기소재 기술¹⁻³

미국의 DOE(Department of Energy)에서 가장 먼저 국가 프로젝트(연구기간 1999~2020년)로 시작하였으며 주요 조명회사인 GE, UDC 등 17개 기관이 참여하고 있다. 2007년 3월 GE는 OLED 조명 개발과 상업화를 가속화하기 위해 Konica Minolta와 파트너십을 맺었는데 Konica Minolta에서 올해 플렉서블(기판 PEN) OLED조명 양산을 계획하고 있다고 최근 보도되기도 하였다. 한편, 유럽(OLLA: Organic LEDs for ICT and Lighting Applications)과 일본(NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization)에서도 국가 프로젝트로 시작하여 활발히 연구개발 중이다. 증착형 백색 OLED 기술은 상업화 대응을 위한 소자기술개발이 대부분이며, 용액공정 기술은 소재개발을 위주로 한 원천기술개발이 중심이다. 스미토모화학(Sumitomo Chemical)은 일본 내에서 고분자 재료 원천물질 특허를 확보하기 위해 2007년 영국의 CDT(Cambridge Display Technology)를 인수하여 고분자 재료 전문기업(합작회사명칭: Sumation)으로 입지를 강화해오고 있다. 그리고 독일의 노발레드(Novlaed)는 CDT와 고성능 고분자 OLED 관련 공동 개발 협정을 맺었고 새로운 고분자 발광층과 도핑된 전자수송층을 함께 결합한 ‘하이브리드 OLED’ 디바이스를 공동 개발해오고 있으며, 지난달 업계 최초로 OLED 조명에 대한 시장, 기술 등 다양한 정보를 담은 ‘The OLED Lighting User’s Manual’을 발간하여 시판중이다. 표 1은 스미토모 고분자의 최근 OLED특성의 현황을 보여주고 있다.

한편, DuPont Display는 미국 산타바바라에 파인릿 라인을 가지고 있으며 UDC와 라이선스 협약을 통해 인광재료에 대한 공동연구를 개발하고 있다. 용액공정용 저분자 OLED재료를 활발하게 개발중에 있으며 표 2에 듀폰 디스플레이의 용액공정용 소재에 대한 성능을 나타낸

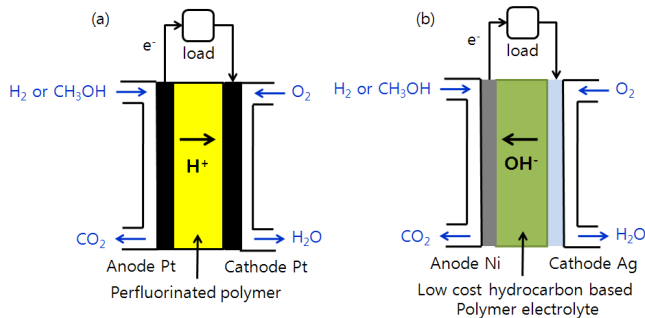


그림 5. 고분자 전해질 연료전지(a)와 알칼리 연료전지(b)의 구조 비교.

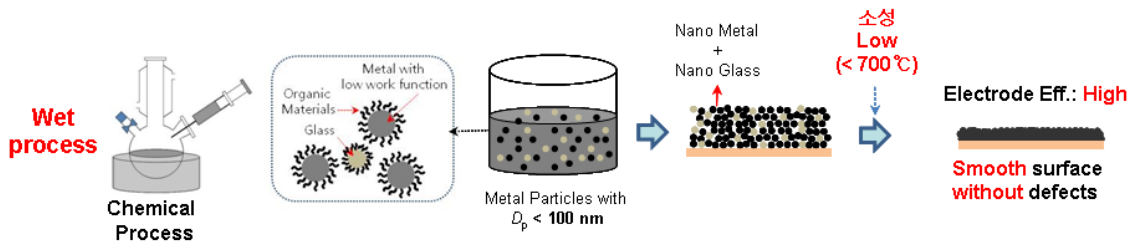


그림 6. 습식공정용 유기/금속 나노 복합 전극 소재 형성 기술.

표 1. 스미토모 고분자 OLED 특성(출처 SID 2009)

Colour	Colour CIE	Lifetime 2005	Lifetime Today	Improvement
Red	(0.63,0.37)	5k	>200k	40x
Green	(0.29,0.64)	4k	80k	20x
Blue	(0.14,0.18)	0.9k	18k	20x
White	(0.34,0.39)	0.8K	8k	10x

LT₅₀ from 1000cd/m²

Colour	Colour CIE (at 100cd/m ²)	Efficiency 2005	Efficiency Today	Improvement
Red	(0.63,0.37)	2	30	15x
Green	(0.29,0.64)	6	18	3x
Blue	(0.14,0.18)	7	12	1.7x
White	(0.34,0.39)	n/a	12	12x

Cd/A at 1000cd/m²

표 2. DuPont의 용액공정용 저분자 OLED 특성(출처 SID 2009)

	CIE _x	CIE _y	V	전류효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	T50 (hr) (1000 nit)	Display Lifetime (2000 nit)
Red	0.68	0.32	5.4	13	7.5	62 k	103 k
Green	0.26	0.65	4.7	25.4	16.9	>1.1 M	365 k
Blue	0.14	0.12	4.6	6.0	4.0	38 k	110 k
Deep blue	0.14	0.08	4.7	3.9	2.7	6.9 k	41 k

다(출처 SID 2009).

DuPont Display는 저분자재료 외에도 OLED 수명연장을 위해 새로운 polymer OLED 재료를 개발하고 있으며, 새로운 HIL 재료의 개발로 효율성과 수명을 높였다. 이 수용액기반의 HIL은 여러 가지 인쇄/코팅방법으로 박막형성이 가능하며 넓은 범위의 전도율을 가지며 중성 pH에서 높은 성능을 발현하고 있다. 습식공정용 전하전달 유무기 복합소재 기술 분야의 특허는 일본특허가 438건(42.0%)으로 가장 많으며, 그 다음으로 미국특허 312건(29.9%), 한국특허 213건(20.4%), 유럽특허 80건(7.7%)의 순으로 나타나 일본특허가 40%가 넘는 점유율을 차지하고 있다. 고효율 백색 광원용 습식공정 유기소재 기술 분야는 2000년 이후로 미국을 중심으로 특허가 점진적으로 증가하는 추세를 나타낸다. 미국은 타 국가에 비해 월등히 높은 인용도 지수 및 평균 패밀리 사이즈 값을 나타내고 있어 기술영향력 지수 및 시장확보력 모두 가장 높은 것으로 나타나고 있고, 일본, 한국 및 대만은 기술영향력 지수 및 평균 패밀리 사이즈가 평균이하로 나타나 기술영향력 및 시장확보를 위한 노력이 더욱 필요한 것으로 나타난다. 국내에서는 백색 OLED 기술은 디스플레이 및 조명 응용을 위하여 정부지원 하에 ETRI, KETI, 한국기술생산연구원 등에서 연구를 수행 중이나 대부분 증착형 백색 OLED 기술개발에 집중되고 있으며, 용액공정 백색 소재에 대한 연구는 대학을 중심으로 한 기반연구가 주류를 이루고 있으며, 최근 삼성종합기술원에서 용액공정용 OLED 조명 개발 연구를 자체적으로 수행 중에 있다.

3.2 습식공정을 이용한 유무기 복합 광전하 발생/캐리어 소재 및 구조 기술

습식공정을 이용한 유무기 복합 광전하 발생/캐리어 소재 및 구조 기술 분야는 각 특허공보에서 2000년대 초반이후로 출원이 증가하고

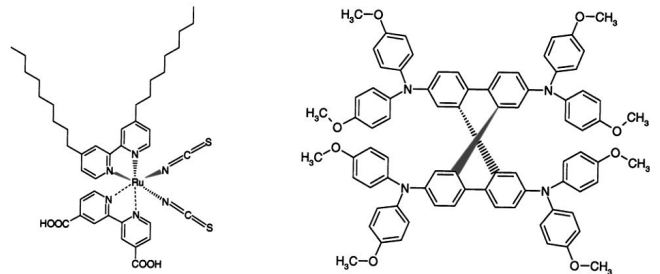


그림 7. Z907 염료(좌) 및 Spiro-OMeTAD(우)의 화학 구조.

있는 것으로 분석되고 있으며, 상대적으로 미국 및 일본에서 보다 많은 연구가 활발히 진행되고 있는 것으로 파악된다. 습식공정의 유기태양전지에 있어서 기존의 electron acceptor로 사용하던 유기 반도체 물질을 새로운 무기계 물질로 대체하여 사용하려는 시도가 최근에 많이 진행되고 있으며, 그 중 가장 가시적인 성과를 보여주고 있는 것이 CdSe 나노입자이다.⁴ TiO₂ 층을 전자수송층(ETL)으로 사용하고 그 위에 한가지 고분자를 도입하여 고분자가 Sensitizer와 정공수송층(HTL)의 역할을 동시에 하거나, 서로 다른 두가지 고분자를 각각 Sensitizer와 HTL로 작용하게 하는 연구들이 진행되고 있다.⁵ 염료감응 태양전지(DSSC)의 경우 현재의 요오드를 활성종으로 사용하는 용액형의 전해액을 고체형으로, 그것도 부식성이 강한 요오드를 대체해야 한다는 필요성이 꾸준히 제기되어 왔다. 그 결과 최근 DSSC 연구가 활발히 진행되고 있는 스위스 EPFL의 Grätzel 그룹과 일본 쪽에서 조금씩 결과들이 나오고 있다. Grätzel 그룹은 1998년 DSSC에서 Spiro-OMeTAD에 N(PhBr)3SbCl6와 Li(CF3SO2)2N]을 도핑한 것을 ETL로 사용하여 완전 고상에서 효율이 0.74%인 태양전지를 얻었고,⁶ 2005년에는 같은 ETL 물질에 *tert*-butylpyridine을 첨가하고, sensitizer를 Z-907로 바꾸어서 4.03%의 효율을 얻었다.⁷ 이것은 부식성이 강한 요오드를 전해질계로 사용하지 않는 완전고상에서 얻은 높은 효율이다(그림 7).

일본 오사카대의 Yanagida 그룹은 1997년 Pyrrole을 전기중합하여 정공전달 물질로 사용한 DSSC를 제작하여 0.1% 효율을 얻었고,⁸ 2008년에는 도핑한 PEDOT을 HTL로 사용하여 2.85%의 효율을 얻었다.⁹ 이외에도 다른 유기 전자소자에 쓰이는 전도성 고분자 또는 저분자 물질을 고체상 DSSC에 응용하려는 시도가 있었다. 2002년 Senad-eera 연구팀에서는 좋은 정공 이동도와 전기적 전도도(100 Scm⁻²)를 가지는 물질인 pentacene을 HTL로 사용하였는데, 이 물질의 단결정에 요오드와 브롬을 도핑하여 단락전류 3.6 mA/cm², 개방전압 415 mV의 결과를 보고하였다.¹⁰ 유기 전자소자에 가장 넓게 이용되고 있는 polythiophene도 DSSC에 수차례 응용되었으며, Spiekermann 연구팀에서는 thiophene에 undecyl(C₁₁H₂₃) 그룹을 달아 유기용매에 대한 용해성을 높여 650 mV의 개방전압, 60 μA/cm²의 단락전류 값을 얻었다. 그러나, polythiophene은 기본적으로 가시광선 영역에서 빛을 흡수하기 때문에 완전한 HTL로의 사용에는 한계점을 가지고 있다. 2004년 Shuxin Tan은 polyaniline에 4-dodecylbenzenesulfonic acid를 도핑한 PANI-DBSA 정공전달 물질을 LiI, tBP와 함께 사용하여 5.13배 증가한 1.15%까지 그 효율을 향상시켰다. 최근에는 R. Aich 등이 2008년 biscarbazole과 terthiophene에 기반한 전도성 물질에 hydrazone 기능기를 도입한 단분자를 유기 HTL로 사용하기도 하였다. Hydrazone 그룹을 도입한 2CzMPH와 3MDPH 물질은 항상

된 유리전이온도와 열적 안정성 및 염료와의 에너지 레벨에 잘 매칭이 되었으나, 0.42 mA/cm²의 단락전류, 500 mV의 개방전압, 0.35의 fill factor에 그쳐 만족스럽지 못한 효율을 보여주었다.¹¹ 국내기술 현황으로는 태양전지용 HTL 물질로 Spiro-OMeTAD에 대한 연구가 KIST, 화학(연), 포항공대 등에서 시작한 것으로 알려졌으나, 아직 무요드 완전고상의 HTL 신규 물질에 대한 공식적인 국내 연구 결과는 많지 않은 상황이다.¹² 또한 무기나노입자를 태양전지용 ETL 물질로 사용하려는 시도가 포항공대, 영남대 등에서 시도되고 있으나 아직 높지 않은 효율을 보이고 있으며, 그래핀, CNT 등의 신규 ETL 물질을 이용한 연구결과는 보고된 바가 없다. 한편 최근 2010년에는 화학(연)에서 TiO₂ 세공막에 Sb₂S₃ quantum dot을 photosensitizer로 사용하고 polythiophene을 HTL로 활용하여 5.1%의 효율을 발표하였는데 이 결과는 국내외적으로 큰 반향을 일으킨 바 있다.

3.3 음이온의 선택적 투과성 분리막 소재 합성 기술

알칼리연료전지의 경우 1960년도 중반에 우주선에 처음으로 도입된 이후, 미국을 중심으로 매우 제한된 범위에서만 연구가 집중되어 왔다. 이후 1970년대에는 Siemens사를 중심으로 25~300 kW급의 수송용 및 발전용 전원으로의 활용이 연구되었다. 하지만 일반적인 알칼리연료전지의 단점인 액체 전해질의 이용에 따른 문제점에 의해 1990년대를 지나면서 연구 개발의 방향이 고분자전해질연료전지나 용융탄산염연료전지(molten carbonate fuel cell: MCFC)로 옮겨지면서 알칼리연료전지는 우주선이나 잠수함과 같은 특별한 용도로 활용성이 제한되고 극히 적은 수의 연구기관만이 연구의 명맥을 유지해 왔다. 하지만 근래에는 Astris energy, ZEBCO, Alternative Fuel Systems Ltd., AFC Energy 등과 같은 기업뿐만 아니라 UTC와 같은 대기업에서도 저가의 전해질과 촉매 물질을 이용하는 알칼리연료전지의 장점으로 인해 새롭게 관심을 기울이며 원천 소재 개발 및 시스템의 구성에 대해 본격적인 연구를 진행하고 있으며 시작품을 제작하고 있다(그림 8).

음이온의 선택적 투과성 분리막 소재 합성 기술 분야는 1980년대 일본의 특허출원 증가로 인해 증가율이 소폭 상승하는 구간이 나타나고 있으며, 이후 2000년 초반부터 모든 국가에서 특허출원이 증가하는 것으로 나타난다. 음이온의 선택적 투과성 분리막 소재 합성 기술 분야의 특허는 일본특허가 96건(44.9%)으로 가장 많으며, 그 다음으로 미국특허 63건(29.4%), 한국특허 33건(15.4%), 유럽특허 22건(10.3%)의 순으로 나타났다. 또한 근래에는 액체전해질의 단점을 개선하기 위해 고분자전해질 연료전지와 같이 고체전해질을 이용하는 고체알칼리연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹³ 단, 고체알칼리연료전지의 경우 고분자전해질연료전지의 슬론화 고분자가 아닌 4차



그림 8. Astris energy사의 알칼리연료전지 스택.

암모늄을 가지는 음이온교환막이 이용되었다. 음이온교환막의 합성기술은 폴리머의 3차 아민을 4차 암모늄염으로 전환시키는 알킬화 방법, α, ω -alkylendihalogenide와 디아민의 반응에 의한 합성방법, 비활성 기질에 불포화 3차 아민을 조사 그래프트시키고 4차 암모늄염으로 전환시키는 방법, 그리고 카르복실기 양이온교환 고분자를 개질하는 방법 등으로 나눌 수 있다. 최근 Slova사에서는 4차 암모늄기를 갖는 고분자를 이용하여 고체알칼리연료전지 막전극접합체를 제조하여 연료전지를 수소와 methanol을 이용하여 정전류로 운전하였다(US2005-630994). 일본의 Toyota(JP2006-320919)와 NIPPON SHOKUBAI(JP2006-162746)에서도 고체알칼리연료전지 막전극접합체를 제조하여 연료전지자동차의 전원으로 이용하려는 연구를 진행하였다. 알칼리연료전지의 촉매의 경우에서도 고분자전해질연료전지와 같은 Pt 촉매를 anode와 cathode에 주로 이용하였다. 이는 Pt과 같은 귀금속의 경우 특히 cathode에서의 높은 ORR(oxidation reduction reaction) 활성을 보이기 때문이다. 하지만 알칼리연료전지와 같은 높은 pH 값을 갖는 염기 분위기에서는 고분자전해질연료전지와는 산 분위기와는 Pt과 같은 귀금속이 아닌 Ag(cathode)나 Ni(anode)와 같은 저가의 촉매가 이용될 수 있다(*J. Power Sources*, **127**, 252-263 (2004); *Electrochem. Comm.*, **10**, 151-155 (2008); *PNAS*, **105**, 200611-20614 (2009)).¹⁴⁻¹⁶ 현재 독일의 Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt(DLR), Institut für Technische Thermodynamik에서는 가장 활발하게 비귀금속 알칼리연료전지용 저가 촉매에 관한 연구를 진행중이며, 프랑스의 CNRS-University of Poitiers에서는 귀금속인 Pt의 이용량을 줄이기 위한 금속 합금에 관한 연구를 진행 중이다(그림 9).

영국에서는 EPSRC(Engineering and Physical Sciences Research Council) 프로젝트를 통해 고체알칼리연료전지용 전해질막 및 막전극접합체 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 상업화에 기반을 둔 준 pilot 형태의 개발이 준비 중이다. 미국의 경우 2007년부터 DOE의 연구 과제로 Los Alamos National Laboratory에서 고체알칼리연료전지의 이론 및 구성 요소를 개발해 오고 있다. 국내의 경우 알칼리연료전지 막전극접합체의 제조에 관한 과제나 연구는 진행된 바 없으며, 특

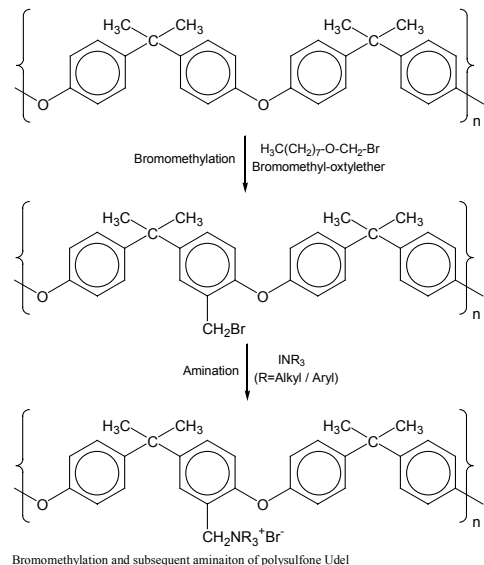


그림 9. Udel®사의 대표적인 음이온교환막 제조 방법.

히 전용 촉매에 관한 국내 문헌도 전혀 발견되고 있지 않고 있다. 일부 발견되는 알칼리 하에서의 촉매 활성화에 관한 논문들이 1990년대 후반의 알칼리 배터리 개발을 위해 발표된 적이 있으나 알칼리연료전지에 적용할 수 있는 소재는 아닌 것으로 판단된다.

3.4 전하전달을 이용한 에너지 저장용 유기 복합소재 기술

전하전달을 이용한 에너지 저장용 유기 복합소재 기술 분야는 1980년대 후반이후 특허출원이 큰 폭으로 증가하고 있으며, 유럽을 제외한 모든 국가에서 꾸준한 특허 증가율을 나타내고 있다. 해외 특허 조사에 따르면 EDLC개발에 관한 특허는 많이 도출이 되었으나 유사 슈퍼커패시터에 관한 특허의 경우 도입기를 막 지나서 성장기로 향하고 있는 단계이다. 조사된 유사 슈퍼커패시터에 관한 특허의 경우 주요 개발내용은 무기물을 이용한 커패시턴스의 향상에 관한 내용과 커패시터 소자 제작기술에 관한 내용이 주를 이루고 있다. 세계적으로 슈퍼커패시터는 일본과 미국이 주도하고 있으며, 중국 및 유럽의 나라가 그 뒤를 바짝 추격하고 있다. 상업적으로 개발되어져 있는 슈퍼커패시터의 경우 주로 EDLC의 개발에 초점이 맞추어져 있고, 금속산화물이나 전도성고분자를 이용하는 유사 슈퍼커패시터 전극 개발은 시작 단계로 각 나라별로 활발하게 준비하고 있는 상황이다.¹⁷⁻¹⁹ 일본의 마츠시다는 전극의 고밀도화와 낮은 저항을 갖는 다출력 EDLC를 실현하여 EV, HEV, 태양전지와 풍력발전의 전력조정용으로 적용되고 있다. 혼다는 FCEV용의 보조전원으로서 EDLC를 개발, 2002. 12부터 리스 판매하고 있는 FCX에 탑재하고 있다. 아이다호 국립기술환경연구소(INEEL)에서는 HEV용 슈퍼커패시터의 시험 및 적용시험을 위한 연구가 수행되고, 국립 신재생에너지연구소(NREL)에서는 HEV상용차량의 특성시험이 수행 중에 있다. 미국 에너지국(DOE)의 에너지 효율/재생가능 에너지국(EERE)은 DEER(분산 전원 및 전력신뢰성) 프로그램의 일환으로 에너지저장 프로그램을 전개, 그 대상으로 EDLC를 개발하고 있다. NREL, ORNL, EPRIPEAC는 고속응답과 부하적응성이 넓은 계통관계형 하이브리드 연료전지시스템의 개발이 목적인 3 kW-PEM 연료전지 EDLC를 조합시킨 분산전원시스템을 개발하고 있다. 전력분석 연구소에서는 전력축적용의 커패시터(TR-108888), UPS용의 PEM연료전지/커패시터의 하이브리드 시스템(TR-111678, 분산전원 프로그램 101.0), 배전소용의 납전지의 신형전력증축 장치로의 대체, 송/배전망을 위한 차세대 선전 파워 일렉트로닉 및 전력증축에 관한 필드실증 등 전력분야의 커패시터에 관한 많은 연구를 진행중에 있다.²⁰ 몬테나는 고성능/저가의 EDLC 개발, 일리노이 공대에서는 HEV용의 EDLC를 연구/기술개발하고 있으며,²¹ 최근 일본 동경농공대와 니뿐 케미콘의 공동연구로 super growth 탄소나노 튜브와 lithium titanate를 이용한 하이브리드 커패시터를 개발하고 있다.²²⁻²⁴ 러시아의 ESMA사는 redox 커패시터용 금속산화물 양극과 EDLC용 음극을 사용 현재 상품화되었고, 2~3 nm 크기의 나노입자를 전극 활성물질에 코팅하여 전극의 효율과 수명을 향상시키는 기술을 개발하였다. 국내 기술 개발 또한 EDLC 제품의 개발에 집중되어 있다. 국내의 대표적인 EDLC 업체인 네스캡은 1997년부터 중대용량 초고용량 커패시터를 개발 시작하여 2003년에는 2.7볼트 5000 F 수준의 대용량 EDLC를 개발하여 국내 및 미국 자동차 메이커와 협력, 하이브리드 커패시터를 개발하였다. 또한 네스캡은 양극물질에 MnO₂를 사용하는 하이브리드형 EDLC를 개발하여 기존의 EDLC에 비하여 용량이 2배나 큰 특성을 나타내는 중형급(~220 F)의 제품을 상품화하고 있다. 소형 EDLC 전문업체인 코칩은 5.5 V의 소용량(0.022~1F) 코인타입을 주력으로 생

산하고 있고, 최근에는 하이브리드형 신제품 및 대용량 제품 개발을 위한 연구개발부문에 대한 투자를 하고 있다. EDLC용 전극활물질의 주요소재인 활성탄의 경우 일본의 구라레이케미칼, 관서열화학, 엠바이로케미칼 등에서 전량 수입에 의존하고 있다. 유사 슈퍼커패시터의 연구개발은 아직까지 매우 기초적인 단계이며 주로 대학에서 이루어지고 있는 실정이다.

3.5 습식공정용 유기/금속 나노복합 전극소재 기술

미국, 유럽, 일본 등 대부분의 선진 기술국에서는 환원 및 열분해법과 같은 화학적 습식공정을 통해 전자, 정보 소자에 활용 가능한 습식공정용 유기/금속 나노복합소재를 제조할 수 있는 기술을 보유하고 있다. 그러나 대부분의 습식공정용 유기/금속 복합소재는 금(Au), 은(Ag) 등과 같은 전이금속과 FePt, CoPt 등과 같은 합금에 국한되어 있다.²⁵⁻³² 오믹접촉(ohmic contact)을 요구하는 대표적 환경·에너지 소자인 태양전지 및 OLED 등은 알루미늄(Al)과 같이 일함수가 낮은 금속전극을 필요로 하나 현재는 습식공정용 전극소재 개발이 전혀 이루어져 있지 않은 실정에 있다. 전극소재는 아니지만 최근 로켓추진용 고체연료로 활용하기 위해 일함수가 낮은 Al 나노분말 표면을 다양한 유기소재로 감싸 내산화 특성을 향상시키는 다양한 연구가 수행되었다.^{33,34} 미국 Argonne Lab. 및 해군 연구소는 로켓추진용 고체연료로 활용하기 위해 Al을 나노콜로이드 상태로 개발했다는 보고가 있으나 자세한 내용은 공개되고 있지 않다. 미국 공군연구소 및 세인트루이스 대학에서는 Al 나노입자 표면을 Alkyl-substituted epoxides로 감싼 약 30~40 nm 크기의 유기/금속 복합소재 합성에 성공한 바 있다.³³ 또한 미국 메릴랜드 대학 및 해군연구소에서는 약 50~100 nm 크기의 Al 나노입자 표면을 perfluoro carboxylic acid으로 감싼 유기/금속 복합소재를 만들고 내산화 특성 향상 시험을 수행한 바 있으며,³⁴ 캐나다의 Ecole Polytechnique de Montreal에서도 Ziegler-Natta polymerization 공정을 이용하여 나노 크기의 Al 콜로이드를 개발한 바 있다. 그러나 이러한 대부분의 연구는 전극소재가 아닌 고체연료 개발을 위해 수행된 것임을 알 수 있다. 전극소재로 활용하기 위한 저일함수 유기/금속 복합소재 개발 및 응용에 대한 연구는 일본 오사카 대학에서 수행한 바 있으나 저일함수 금속 제어상의 어려움으로 실패한 경향이 있다. 그러므로 현재는 위에서 언급한 바와 같이 전이금속 및 합금에 대한 유기/금속 복합소재 합성이 주를 이루고 있으며 이 중 일부가 전극 및 회로제조에 사용되고 있다. 일본 다이켄화학공업(주), 하리마 등 몇몇 산업체에서는 Au, Ag, Cu 등을 유기바인더 및 용매와 혼합하여 전극 및 회로 구성용 페이스트 및 잉크를 제조/판매하고 있으며, 5 nm급 Ag 콜로이드 분말을 제조하여 전극소성 온도를 200 °C 이하까지 낮추는데 성공했다. 미국 버클리 대학에서도 5 nm 이하 크기의 Ag 입자표면에 butyl amine이 싸여있는 잉크를 이용하여 150 °C 이하의 소성온도에서 전극을 형성한 바 있다. 저일함수 유기/금속 나노복합체는 전극 소재로의 활용도가 매우 높아 전 세계적으로 많은 관심을 지니고 있으나 저일함수 금속의 내산화 특성 향상을 위한 기술적 난이도가 높아 현재 미국, 독일, 일본 등과 같은 일부 기술 선진국에서만 초기 연구 단계에 진입한 상태이다. 국내에서는 최근 습식 프린팅 공정을 산업화에 적용하기 위한 관심이 매우 높아지면서 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 기계연구원은 R2R, ESD, Ink jet 등과 같은 하드웨어 개발을 통해 현재 수마이크로미터 수준의 선폴을 지니는 회로 구현이 가능한 수준에 있다. (주) 잉크텍 및 파루 등의 국내 전자잉크 회사는 Au, Ag 등과 같은 전이금속 나노잉크 및 페이스트를 개발하여 상업

화하고 있는 상황이며, 삼성전기는 습식 프린팅 공정을 통한 전극 및 회로 구성을 위해 유기/Cu 나노복합 전극소재를 개발하였다. 그러나 AI과 같이 일함수가 낮은 금속에 대해서는 해당 연구개발이 전혀 이루어지지 않고 있다. 2009년부터 소재원천사업인 “습식공정용 전하전달 유무기 복합소재 기술개발”을 통해 나노 AI 페이스트 및 잉크와 같은 저일함수 유기/금속 콜로이드 나노복합 전극소재 개발을 위한 연구가 재료연구소를 통해 수행되고 있다.

4. 결론

습식공정 이용이 가능한 유무기 복합 광전하 발생/캐리어 소재의 개발은 초저가의 경제성이 담보된 차세대 핵심소재로 미래 국가 에너지 자립도 제고 및 저탄소 녹색성장 사회구현을 가능하게 하는 기술이다. 또한 기능적으로 전자, 정공, 이온의 전하 이동 효율 향상과 광흡수, 전도성, 발광효율이 증대된 소재의 적용이 유리한 차세대 조명산업, 태양전지, 콜로이드 유기/금속 복합전극소재산업, 에너지산업, 자동차산업 등 실로 방대한 산업군에 걸쳐 획기적인 소재기술을 제공할 수 있을 것이며 이는 세계시장에서의 기술 우위는 물론 국가경쟁력 제고에 크게 이바지할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. “차세대 조명용 OLED 광원시장 전망과 OLED 디스플레이산업/시장전망”, 유비아이산업 리서치 (2008).
2. D. Lieberman and L. Gasman, *OLED Lighting Markets 2008*, NanoMarkets (2008).
3. L. Gasman and B. Kahn, *Opportunities in Materials for Printable Electronics 2007 and Beyond*, NanoMarkets (2007).
4. A. P. Alivisatos, *et al.*, *Science*, **295**, 2425 (2002).
5. J. Liu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9486 (2004).
6. Gratzel, *et al.*, *Nature*, **395**, 583 (1998).
7. L. Schmidt-Mende, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013504 (2005).
8. Yanagida, *et al.*, *Chem. Lett.*, 471 (1997).
9. S. Yanagida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1258 (2008).
10. G. K. R. Senadeera, *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73**, 103 (2002).
11. R. Aich, *et al.*, *Thin Solid Films*, **516**, 7260 (2008).

12. W. S. Shin, S. C. Yoon, and S.-J. Moon, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 212 (2008).
13. J.-S. Park, S.-H. Park, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, and C.-S. Kim, *J. Power Sources*, **178**, 620 (2008).
14. A. E. S. Sleightholme, J. R. Varcoe, and A. R. Kucernak, *Electrochem. Commun.*, **10**, 151 (2008).
15. M. Schulze and E. Gülzow, *J. Power Sources*, **127**, 252 (2004).
16. S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, and J. Lu, *PNAS*, **105**, 200611 (2009).
17. “Supercapacitor 시장동향”, 전자부품연구원 (2005).
18. “슈퍼커패시터”, 한국과학기술정보연구원 (2007).
19. “초고용량커패시터 산업동향”, 전자부품연구원 보고서, 지식경제부 (2008).
20. “초고용량 커패시터”, 한국과학기술정보연구원 (2008).
21. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, **7**, 845 (2008).
22. M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 1196 (2008).
23. K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, and S. Aoyagi, *J. Power Sources*, **18**, 195 (2010).
24. K. Naoi and P. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, **17**, 34 (2008).
25. J. H. Moon, G.-R. Yi, S.-Y. Lee, J.-H. So, Y.-S. Kim, Y.-K. Yoon, Y.-S. Cho, and S.-M. Yang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 647 (2008).
26. J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4630 (2007).
27. D. Kim, S. Jeong, and J. Moon, *Nanotechnology*, **17**, 4019 (2006).
28. J. P. Wilcoxon and P. P. Provencio, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6402 (2004).
29. X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, *Nature*, **437**, 121 (2005).
30. A. Safaei, M. A. Shandiz, S. Sanjabi, and Z. H. Barber, *J. Phys: Condens. Mater.*, **19**, 216216 (2007).
31. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, and R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000).
32. Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).
33. S. W. Chung, E. A. Gulians, C. E. Bunker, D. W. Hammerstroem, Y. Deng, M. A. Burgers, P. A. Jelliss, and S. W. Buckner, *Langmuir*, **25**, 8883 (2009).
34. R. J. Jouet, A. D. Warren, D. M. Rosenberg, V. J. Bellitto, K. Park, and M. R. Zachariah, *Chem. Mater.*, **17**, 2987 (2005).