

융합연구리뷰

Convergence Research Review

3D 바이오 프린팅 기술을 이용한
인공장기·조직 제작 기술

실리콘계 차세대 리튬이차전지
음극소재 제조 기술



C o n v e r g e n c e R e s e a r c h R e v i e w

Contents

융합연구리뷰 | Convergence Research Review
2017 April vol.3 no.4

- 01 편집자 주
- 04 3D 바이오 프린팅 기술을
이용한 인공장기·조직 제작 기술
- 36 실리콘계 차세대 리튬이차전지 음극소재 제조 기술



발행일 2017년 04월 12일

발행인 하성도

편집인 안주명 김보림

발행처 한국과학기술연구원 융합연구정책센터

02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

Tel. 02-958-4984 | <http://crpc.kist.re.kr>

펴낸곳 승일미디어그룹 주식회사 Tel. 070-7416-4124

디자인 지봉열 이숙현



[편집자주]

| 인공 장기시대 개막, 3D 바이오 프린팅 기술

과거 제품 모형이나 시제품 제작을 위한 도구로 활용되던 3D 프린터는 최근 2~3년 사이 산업 생산성을 높이고, 개인 맞춤형 생산도구로 활용되며 건설, 식품, 의류 등 그 응용 영역을 빠르게 넓혀 가고 있다. 초반에는 항공우주, 자동차등 제조업 분야에서 주로 활용되었으나, 최근 가장 적극적으로 3D 프린팅 기술을 도입하고 있는 분야가 바로 의료·바이오 분야이다. 처음 3D 바이오 프린팅 개념이 나왔던 2000년대 후반, 3D 프린터로 만든 인공장기를 사람에 이식하려면 수십 년은 걸릴 거라는 예상과 달리 지금은 현실화가 가능해질 것이라는 기대가 커지고 있다.

2014년 9월 우리나라는 세계 최초로 환자 맞춤형 안면 윤곽 재건 수술에 성공하며 주목받았다. 이후 중국, 미국이 영장류 세포 대상 3D 바이오 프린팅 실험을 잇따라 성공하며 상용화 연구 속도가 빨라지고(2016), 마침내 맞춤형 의료시스템의 실현을 눈앞에 두고 있다.

세계적으로 초고령화 사회가 도래하고, 수명 연장에 대한 연구가 가속화됨에 따라 인공 생체조직 및 인공 장기의 필요성은 앞으로 더 커질 것으로 예상된다. 이는 전세계 장기이식을 기다리는 환자들의 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 기술이란 점에서 3D 바이오 프린팅 기술이 갖는 의의는 매우 크다. 이에 본 호 1부에서는 3D 바이오 프린팅 기술의 현황과 이를 이용한 인공장기·조직 제작 기술에 대해 살펴보고자 한다.

| 버려진 실리콘의 재활용, 차세대 리튬이차전지 음극소재 제조 기술

최근 스마트카, 스마트 그리드, 로봇 등의 발전으로 리튬이차전지에 대한 산업적 중요성이 커지고 있다. 리튬이차전지는 고성능 및 초경량 특성을 장점으로 가지는 전지로 에너지 전환 효율이 우수해 다양한 응용분야의 핵심기술로 활용되고 있다.

현재 리튬이차전지의 전극소재로 사용되고 있는 실리콘은 탄소소재인 흑연보다 충전용량이 크고 가격이 저렴한 것이 장점이지만, 장시간 충·방전시 부피팽창이 일어나 전지의 수명이 단축된다는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해 리튬이차전지 소재개발 연구들이 활발하게 진행되고 있으며, 그 중 실리콘 폐기물을 이용하여 리튬이차전지의 음극소재로 활용하는 기술이 국내 연구진을 통해 개발되어 높은 관심을 받고 있다. 태양전지와 반도체 산업의 성장으로 매년 실리콘 폐기물 발생량이 증가하는 현 상황에서, 폐 실리콘을 활용한 리튬이차전지 음극소재 제조 기술은 환경문제 해결과 재활용을 통한 고부가가치 자원 확보라는 두 마리 토끼를 잡을 수 있는 획기적인 기술이라 할 수 있다.

현재 우리나라는 리튬이차전지 시장 점유율 1위를 차지하고 있지만, 향후 리튬이차전지 시장은 한·중·일 세 국가의 치열한 경쟁이 예상되고 있다. 이에 우리의 기술 경쟁력 확보를 위해서는 리튬이차전지 핵심 요소기술인 소재 개발에 박차를 가해야 할 것이다. 이에 본 호 2부에서는 리튬이차전지의 개념 및 소재 개발 동향과 폐 실리콘을 활용한 음극소재 제조 기술에 대해 살펴보고자 한다.

융합연구리뷰

Convergence Research Review 2017 April vol.3 no.4

<http://crpc.kist.re.kr>

01

3D 바이오 프린팅 기술을
이용한
인공장기·조직 제작 기술

한국산업기술대학교 기계공학과
진송완 교수, 윤원수 교수
(songwan@kpu.ac.kr, wsyun@kpu.ac.kr)





01 3D 바이오 프린팅 기술 개요

3D 프린팅 기술은 3차원 CAD (Computer-Aided Design) 데이터 혹은 의학영상 정보 등을 기반으로 하여 적층 제조 기법을 통해 다양한 3차원 형상을 제작하는 방법이다¹⁾. 3D 프린팅 기술은 재료를 절삭하여 입체물을 제작하는 방식인 전통적인 절삭가공(Subtractive Manufacturing)과 반대되는 개념으로써 임의 형상 제작(Solid Freeform Fabrication) 또는 쾌속조형(Rapid Prototyping)으로 불리다가 2009년 미국 재료시험학회(American Society for Testing and Materials, ASTM) International F42 Committee 위원회에서 공식적으로 부가가공(Additive manufacturing)으로 정의하였다(ISO/ASTM 52900). 3D 프린팅 기술은 기존 생산제조 기술에서 널리 사용되는 CAD/CAM (Computer-Aided Design and Computer-Aided Manufacturing) 기술을 기반으로 전통적인 생산제조 기술에 비해 내·외부 구조가 좀 더 복잡한 3차원 형상을 비교적 간단하게 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 3D 프린팅은 2013년 2월 미국 오바마 대통령의 상원의원 연두교서에서 제조 방식의 혁신을 가져올 기술로 소개되며 주목을 받았으며, 4차 산업혁명을 이끌 기술 중 하나로 소개되고 있다. 국내에서도 2013년 삼성경제연구소에서는 7대 파괴적 혁신 기술로 3D 프린팅 기술을 선정한 바 있다. 특히 국내에서는 2014년 12월 미래창조과학부 및 산업통상자원부가 3D 프린팅 기술로드맵을 수립함에 따라 상용화가 활성화 되고 있다.

한편, 3D 바이오 프린팅 기술은 3D 프린팅 기술이 확장된 것으로, 바이오 생체소재(생체적합성 고분자, 천연고분자, 다양한 바이오 분자, 생체 활성 물질, 세포 등)를 이용하여 3차원 구조체를 제작하는 것을 의미한다. 3D 프린팅 기술은 다양한 재료 및 방식을 이용하여 복잡하고 정밀한 3차원 구조체를 제작할 수 있는 가능성 때문에, 바이오/의학 분야에서 그 활용가치가 매우 높게 평가되고 있다. 초기 바이오 메디컬 분야에서의 3D 프린팅 기술은 단순히 환자 인체 모형을 출력, 즉 3차원으로 가시화하여 수술 계획을 세우는 모형 제작 분야에 주로 활용되어 왔다. 이후 생체 적합 세라믹과 금속, 생분해성 고분자 등과 같은 체내 이식에 적합한 재료가 연구·개발 되었으며, 고령화 시대에 장기 수급의 부족 문제가 점차 대두됨에 따라 조직공학(tissue engineering) 및 재생의학(regenerative medicine)과 3D 프린팅 기술이 융합되어 인공장기 또는 조직을 제작하고자 하는 이른바 3D 바이오 프린팅 기술이 제안되었다²⁾.

이러한 3D 프린팅 기술과 융합된 조직공학 및 재생의학 기술은 우리 몸의 자동 치유 현상을 약물 또는 물리적인 방법으로 도움을 주거나 치유가 불가능한 조직은 수술로 제거하던 고전적인 치료방법을 벗어나 손상된 조직 및 장기를 대체하거나 재생시켜 원래의 기능을 할 수 있도록 복원시키는 보다 적극적인 치료를 가능하게 할 것으로 예측되고 있다. 이는 다양한 연구를 통한 생체소재를 이용하여 컴퓨터로 설계된 3차원 형상에 따라 인공장기 또는 조직과 유사한 세포 구조체를 제작, 손상된 조직 및 장기에 대해 보다 적극적인 재생·재건 치료를 가능하게 하는 것이며, 궁극적으로 생체 조직 또는 인공장기 제작을 목표로 하고 있다.

3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 손상된 생체 조직의 재생·재건을 목적으로 하는 최신 기술은 크게 2가지 방법으로 분류할 수 있다. 첫째, 세포가 자랄 수 있고 분화하여 조직으로 대체될 수 있도록 공간적/기능적 역할을 담당하는 인공지지체(scaffold)를 제작하여 활용하는 것이다. 즉, 손상된 조직 및 장기에 다공성의 인공지지체를 이식하여 인공지지체 내·외부로 주변의 세포 및 다양한 생체 분자들이 용착하여 결손 부위를 자신의 세포 및 조직으로 재생하여 대체하는 것이다. 둘째, 살아있는 세포가 봉입된 생체 적합 바이오잉크를 프린팅하여 세포가 증식·분화를 통해 기능적 역할을 대체할 수 있는 인공조직 및 장기를 제작하는 것이다. 복잡한 인체 장기 및 조직을 완전히 모사하기에는 여전히 많은 연구가 필요한 상황이지만, 소형화 된 기능성 인공장기 및 조직유사체(오가노이드, organoid) 제작과 관련한 다수의 연구 결과가 발표되고 있다. 이는 세포를 이용한 프린팅 방법으로써 '3D 세포 프린팅(3D Cell Printing)'이라는 용어로 지칭되기도 한다.

본 기고에서는 3D 바이오 프린팅 기반의 조직재생·재건용 생분해성 인공지지체, 3D 세포 프린팅 기반의 조직 및 장기 재생의 융복합 기술에 대한 내용을 중심으로 기술하며, 먼저 3D 바이오 프린터 개발 현황에 대해 살펴보고자 한다.

1.1 3D 바이오 프린터 개발 현황

최근까지 다양한 3D 프린팅 기법들이 개발되어 왔다. 현재 생체에 적합한 재료 또는 생체 재료를 프린팅 하기 위하여 상용화된 바이오 프린팅 시스템에서 가장 흔히 사용되고 있는 방법은 용융 압출 방식(Fused Deposition Modeling, FDM)과 잉크젯(Ink-jet) 방식이다. 용융 압출 방식은 일정 점도 이상의 페이스트를 다양한 방식(공압 또는 피스톤)으로 밀어내어 노즐부로 토출(extrusion)시키는 방식이다. 반면, 잉크젯 방식은 저점도의 액상을 미세 자극(heating, piezo, laser-assisted 등)을 통해 미세한 액적을 토출시키는 방식을 말한다. 이러한 기법들을 적용한 3D 바이오 프린터는 다양한 기업에서 상용화 하고 있으며, 이의 다양한 기술들이 지속적으로 개발되고 있다.

a) RegenHU(스위스) - 3DDiscovery, Bio factory

RegenHU의 3DDiscovery는 다수개의 고정식 헤드가 부착되어 있으며, 잉크젯 및 FDM 헤드가 복합적으로 구성될 수 있다. 프린팅 재료는 시린지(syringe) 형태의 카트리지에 담겨 공급되며, 헤드 및 플랫폼의 온도 제어(가열)가 가능하다.

3DDiscovery의 후속 모델인 Bio factory는 총 8개의 고정식 헤드가 원형 배열로 부착되어 있다. 3DDiscovery가 가진 기능들뿐만 아닌 추가 선택사항으로 전기방사 헤드를 장착할 수 있으며, 헤드, 재료, 플랫폼 등의 세부 온도 제어가 가능하여 다양한 점성의 재료들을 사용할 수 있다<그림 1>.

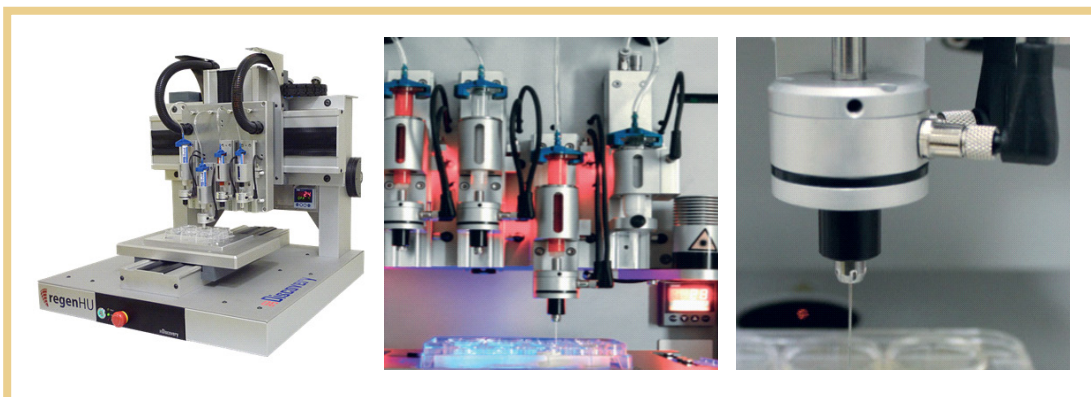


그림 1. RegenHU의 3DDiscovery 제품 전체 및 세부사진³⁾

b) 3D Bioprinting Solution(러시아) – FABICON

3D Bioprinting Solution 사의 FABICON은 총 5개의 고정식 헤드가 부착되어 있으며, 3개의 잉크젯 헤드, FDM 헤드, 분사방식 헤드로 구성되어 있다. 잉크젯 헤드는 주로 세포가 포함된, 미세 구형상의 세포 응집체(Spheroid)를 토출시켜 세포 구조체를 제작하기 위하여 사용된다. 잉크젯 분사 방식은 피스톤을 전자기로 미세하게 움직임을 제어하여 재료를 기계적으로 가압시켜 토출시키는 방법으로써 일반적인 미세토출(Microextrusion) 피스톤 방식에 비해 재료에 압력이 크게 가해지지 않고 순간적으로 가해짐에 따라 재료의 손상이 크지 않다는 장점이 있다. 또한 다른 기타장비와 달리 분사방식 헤드를 사용하여 하이드로젤과 같은 재료를 대면적에 분사하여 적용시키므로 공정속도가 빠르다는 장점이 있다. 다양한 헤드를 사용함으로써 생산성 및 공정 다양성을 향상시켰다<그림2>.



그림 2. 3D Bioprinting Solution의 FABICON 제품 전체 및 세부사진⁴⁾

c) Aspect Biosystem(캐나다) – Lab-on-a-printer

Aspect Biosystem 사의 Lab-on-a-printer는 일반적인 잉크젯 또는 FDM 기술을 사용하지 않고 유체의 관 유동에서 압력에 따른 이동 특성을 사용한 미세유체(Microfluidics) 기술을 헤드에 적용시켰다⁷⁾<그림 3>. 기술 원리는 압력차를 통해 유체를 움직이는 방법으로 공압 및 PDMS 멤브레인 밸브를 사용하여 토출을 제어하고 있다. 특징으로는 일반적인 바이오 프린터의 카트리지 교체방식이 아닌 튜브 공급 타입으로써 원하는 재료에 튜브를 꽂으면 재료의 교체가 가능하다는 점이 있다.

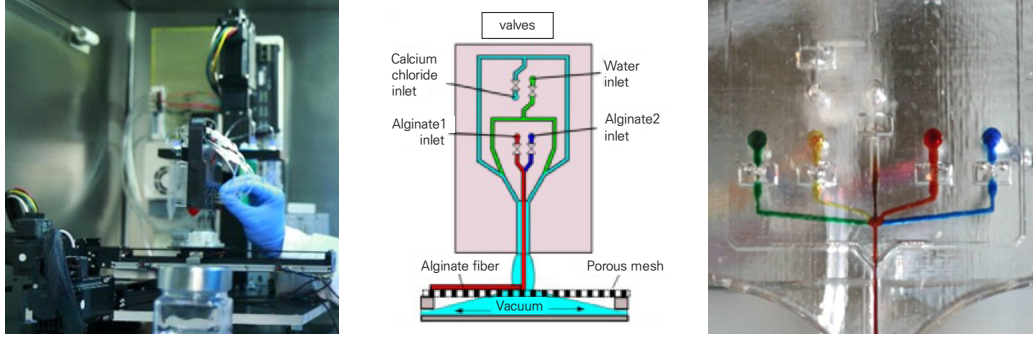
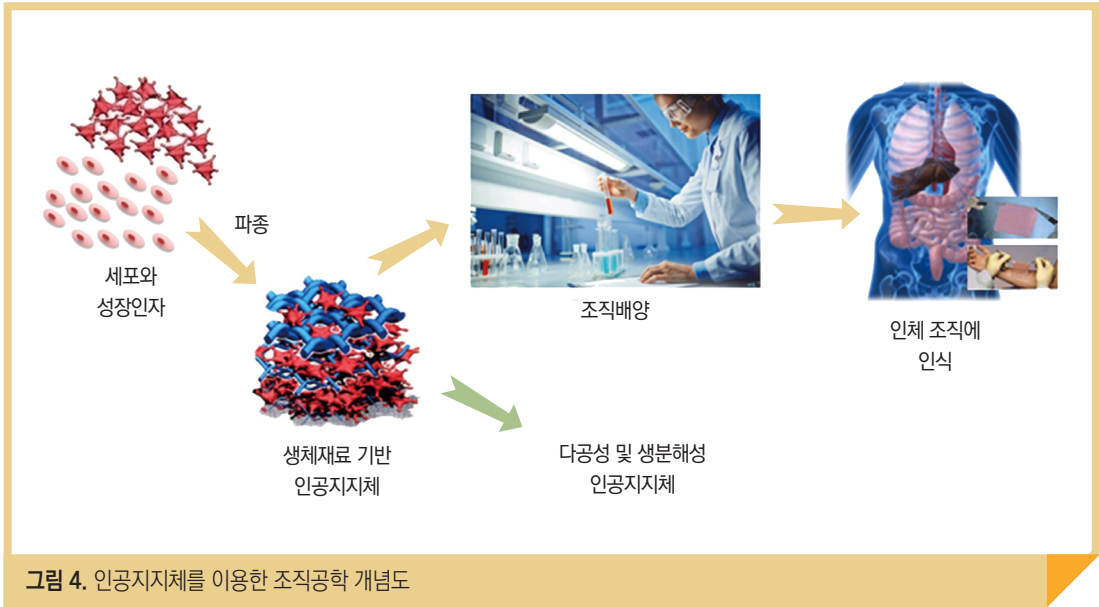


그림 3. Aspect Biosystem의 Lab-on-a-printer^{5),6)}

02 인공조직·장기 제조를 위한 3D 바이오 프린팅 시스템

2.1 인공지지체 기반 3D 바이오 프린팅 기술

인체내의 세포는 스스로 증식 및 분화 능력을 가짐으로써, 체내의 작은 결손 부위를 스스로 재생시키는 자가재생 능력을 가지고 있다. 그러나 그 결손부위가 큰 경우, 세포의 자가재생능력만으로는 재생이 어렵다. 인공 지지체는 세포의 재생능력만으로 재생이 어려운 조직 및 장기의 재건을 돕기 위해 사용되는 임시 거푸집 기능을 한다. 인공 지지체는 세포가 점착하여 증식 및 분화 활동을 할 수 있도록 세포 독성이 없는 생체적합(biocompatible)한 재료여야 하며, 3차원 공간을 제공함과 동시에 세포가 증식하여 조직을 형성하는 기간 동안 충분한 기계적 강도를 유지해야 한다. 또한 인공지지체로써 역할을 다한 후에는 체내에서 분해되어 사라지는 생분해 특성을 가지는 것이 가장 이상적이라고 볼 수 있다. <그림 4>는 인공지지체를 이용한 생체 조직 재생 기술의 개념도를 보여주고 있다.



이러한 역할을 수행할 수 있는 생분해성 고분자 재료들은 PLGA(poly(lactic-co-glycolic acid)), PLA(poly lactic acid), PGA(poly glycolic acid), PCL(polycaprolactone) 등이 있다. PLA, PLLA(poly-L-lactide), PDLLA(poly-DL-lactide) 등과 같은 재료는 분해과정에서 산성 분해산물이 배출되어 주변 조직에 염증을 발생시키거나 재생 효능이 떨어지게 되는 반면, PCL의 경우 산성 분해산물이 배출되지 않아 안정성이 다른 재료에 비하여 매우 우수하다. 특히 PCL은 미국 FDA 승인을 받은 재료로써 생체적합성(biocompatibility)과 생분해성(biodegradability)이 우수한 고분자 소재이며, 2~3년에 걸쳐 체내에서 가수분해되어 물과 이산화탄소로 안전하게 배출되므로 체내 삽입형 의료기기에 널리 사용되고 있다.

PCL과 같은 생분해성 고분자들을 이용하여 3차원 인공지지체를 제작하기 위해서는 염침출법, 염발포법, 상분리법, 동결건조법 등이 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법으로 제작된 인공지지체는 세포가 채워지게 되는 공극의 크기 및 분포가 불규칙 할 뿐만 아니라, 공극간의 연결성이 매우 떨어져 산소나 세포 배양액이 인공지지체 전반적으로 골고루 확산되기 어렵게 만드는 요인이 된다. 반면, 3D 프린팅 기술로 인공지지체를 제작하게 되면 마이크로 크기의 공극이 인공지지체 전반에 규칙적으로 생성되도록 조절할 수 있으며 모든 공극을 완벽하게 상호 연결시킬 수 있다. 이로 인해 세포로 공급되는 영양분 및 배양액의 교환

이 원활하게 되고, 주변 조직 또한 인공지지체 내부까지 침투 가능하도록 하여 인공지지체와 결속력을 강화 시키는데 유리하게 된다<그림 5>.

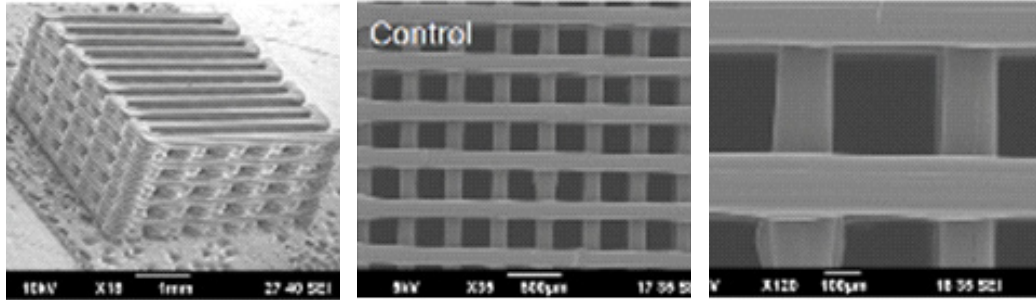


그림 5. 3D 프린팅으로 제작되어 완벽히 상호 연결된 내부 공극을 가진 인공지지체

이런 기술적 진화에 힘입어 실제 임상에 적용한 사례가 늘어나고 있다. 2012년 2월 미시간 대학(University of Michigan)의 Scott J. Holister & Glenn Green 교수팀은 C.S Mott 어린이 병원에 있는 기관연골 및 기관지 연화증을 가지고 있는 어린이에게 3D 프린팅으로 제작한 기도 부목 인공 지지체(재료: PCL)를 삽입하여 치료한 바가 있다. 사용된 기도 부목 인공지지체의 재료는 생 흡수성으로 3년에 걸쳐 체내에서 분해됨에 따라 강성이 점차 약해지고 크기가 줄어들어 기도가 더 자라날 여분의 공간을 제공한다고 밝혔다⁷⁾<그림 6>.

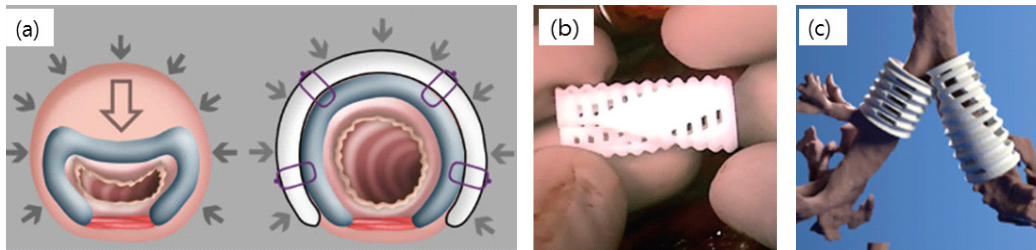


그림 6. 바이오 프린팅 기반 인공지지체를 사용한 임상 적용 사례. (a)수술 및 치료 개념도, (b) 실제 제작된 기도 부목 인공지지체, (c) 제작된 인공지지체 수술 계획의 예시⁷⁾.

2014년 도쿄대학교 츠유시 타카토 교수팀과 후지 주식회사는 실제 뼈 성분과 비슷한 칼슘 포스페이트 (Calcium Phosphate)로 턱 골격 부정교합 환자에게 <그림 7>과 같이 골 조직 인공지지체를 제작하여 이식 하는 사례를 발표하였다⁸⁾.



그림 7. 바이오 프린팅 기반 인공지지체를 사용한 임상 적용 사례 및 결과⁸⁾.

국내에서도 지난 2014년 9월 서울성모병원(이종원 교수), 포스텍(조동우 교수)과 국내 3D 바이오 프린팅 벤처 기업인 (주)티앤알바이오팜이 공동으로 환자 맞춤형 안면 윤곽 재건 수술을 성공적으로 수행하였다. 해당 환자의 경우, 연골 육종으로 인해 오른쪽 상악골 부분의 부분 절제 수술을 받았으며 이로 인하여 얼굴 우측면의 내측 상악골 결함이 생겨, 안면부의 비대칭성 및 광대뼈의 주저앉음 현상이 발생하였다. 기존에는 환자의 자가 뼈를 채취하여 결손부에 맞추어서 환자에게 다시 이식하는 방법을 이용하였지만, 이번 공동 연구팀은 <그림 8>에 제시한 바와 같이 3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 환자 맞춤형의 인공지지체를 제작, 이식하여 안면골 재생·재건을 시도하였다. 결론적으로, 수술 시간을 크게 단축 시킬 수 있었으며, 수술의 정확도를 높이는데 크게 기여 하였다. 수술 후 24개월까지 추적 관찰한 결과, 주목할 만한 부작용이 없으며 인공지지체는 이식 부위에서 위치 이동 없이 양호하게 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.



최근 인공지지체 기반 3D 바이오 프린팅 기술에서 인공지지체와 세포가 포함된 하이드로젤을 적층방식으로 프린팅하는 기술도 개발되고 있다. 특히, WFIRM(Wake Forest Institute for Regenerative Medicine)의 강현욱 교수(現 울산과학기술원 생명과학부)는 생분해성 고분자와 세포를 포함한 하이드로젤을 프린팅 방법으로 층층이 쌓아 인체 조직 제작 기술을 세계적인 학술지인 Nature Biotechnology(2016)에 발표하였다. 본 연구에서는 컴퓨터 단층 촬영 및 자기공명영상(MRI)ⁱ⁾으로 인체 조직을 그래픽화 시키고, 이를 3D 프린터로 입체모형을 만들어 실제 크기의 귀 연골 조직을 제작하였다⁹⁾(**그림 9**).

i) 핵자기 공명 현상(양성자와 외부 자기장이 상호작용하여 공명이 될 때 특정 진도수의 전자기파를 흡수하거나 방출)을 이용하여 물질이나 인체 등의 내부 상태를 영상화시킨 것

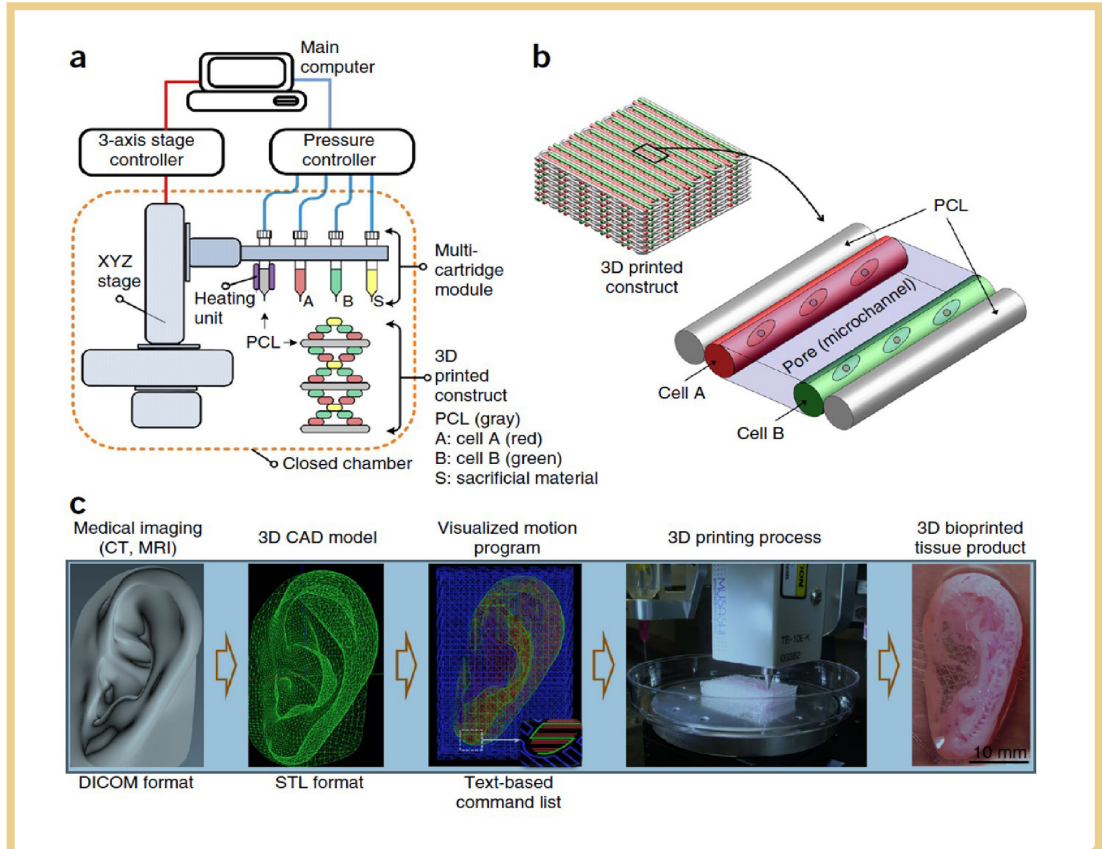


그림 9. 생분해성 고분자와 세포를 포함하는 하이드로젤을 프린팅하여 실제 크기의 귀 형상을 프린팅 하는 과정⁹⁾

2.2 3D 세포 프린팅 기술

세포 프린팅 기술은 살아있는 세포를 직접 프린팅 하는 방식으로, 앞서 소개한 생체 적합성 고분자를 주재료로 사용하는 3차원 인공지지체와 달리 조직 및 장기를 이루는 세포와 단백질 그리고 세포외기질 등을 직접 프린팅하여 조금 더 적극적인 조직 및 장기 재생 방법이라고 할 수 있다. 생체 적합성 고분자로 제작한 인공지지체 기반의 조직공학에서는 인공지지체를 제작한 후, 세포 및 단백질을 파종해 주거나 인공지지체를 인체에 이식하여 몸 안의 세포가 인공지지체에 붙어 자라는 방식을 사용하여, 파종한 세포 및 단백질이 스스로 잘 성장해 주길 기대하는 다소 수동적인 방법이라고 볼 수 있다. 그러나 세포를 직접 프린팅하는 기술을 적용하게 되면 살아있는 세포 및 단백질을 원하는 양만큼, 원하는 위치에 3차원으로 위치시킬 수 있어 조금 더 능동적인 방식의 엔지니어링이 가능하게 된다.

이러한 개념은 2003년 Vladimir Mironov, Thomas Boland, Gabor Forgacs 교수가 함께 Organ printing: computer-aided jet-based 3D tissue engineering¹⁰⁾ 이란 제목의 논문을 Trends in Biotechnology 저널에 발표하면서 소개되었다. 이들은 종이에 글씨를 인쇄하는 잉크젯 방식의 프린터에 기존 잉크를 대신하여 세포가 함유된 배양액을 50 μm 액적(액체방울) 크기로 프린팅 하는데 성공하였다. 더욱이, <그림 10>에 나타낸 바와 같이 세포들을 응집(aggregate) 시킨 후 프린팅 해두면 시간이 지남에 따라, 세포들이 자가조립(self-assembly)되어 오가노이드(organoid, 장기유사체)를 형성한다는 결과를 실험으로 보여주었다. 이를 통해 원하는 세포를 원하는 위치에 프린팅 한 후, 적절히 배양하면 우리가 원하는 조직 및 장기를 생성할 수 있다는 단서를 얻게 되었으며 이를 시작으로 수 많은 연구들이 진행되었다. 이에 최근 많은 관심을 받고 있는 기업과 프린팅 방법에 대해 살펴보고자 한다.

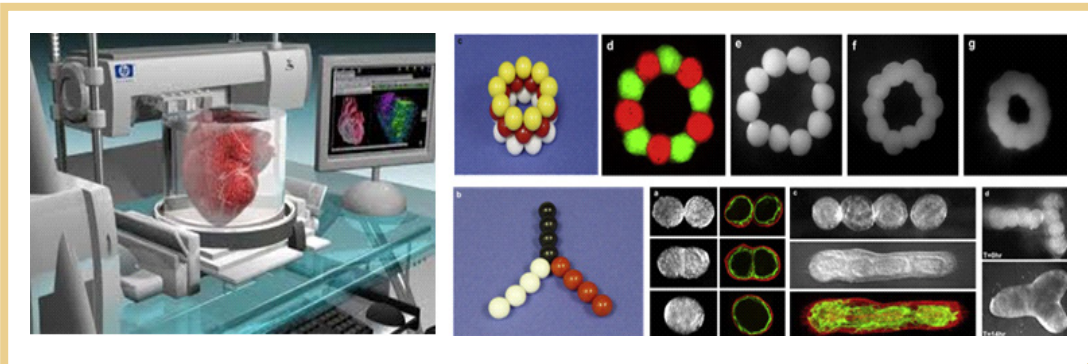


그림 10. 세포 프린팅 개념도

a) Organovo

미국의 Organovo 사는 NovoGen MMX 라는 바이오 프린터를 사용하고 있다. Organovo 사의 프린팅 방식은 먼저 하이드로젤을 프린팅 한 후, 세포 응집체를 하이드로젤 내부의 원하는 위치에 프린팅 하는 방식을 사용한다(<그림 11>). 따라서, 세포 응집체를 미리 작은 구슬형태로 준비하여 프린팅 노즐에 설치해 두어야 한다.

세포 응집체를 다 사용하게 되면 다시 노즐을 바꿔 교체하는 방식을 채택하고 있어 복합 조직 프린팅에는 한계가 있다. Organovo 사의 핵심 특허는 “Self-assembling multicellular bodies and methods

of producing a three-dimensional biological structure using the same”(U.S. 8,143,055)으로 University of Missouri로부터 양도받았으며, 이 특허를 기초로 다양한 특허들을 출원하여 제품 개발에 활용하고 있다.

현재까지 신약 개발을 위하여 Merck사와 파트너십을 맺고 개발을 진행 중이며, 인공 피부 모델 개발을 위해 L’Oréal과 계약을 체결하였다고 발표하였다. 또한 exVive라는 상품명으로 간(liver) 오가노이드를 개발하여 공급하고 있다.

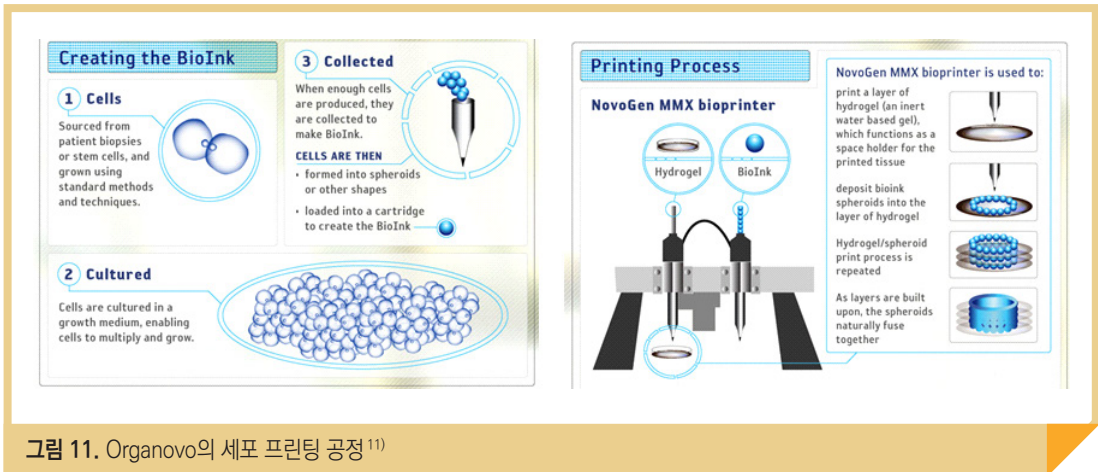


그림 11. Organovo의 세포 프린팅 공정¹¹⁾

b) Cyfuse Biomedical

일본의 Cyfuse Biomedical 사는 2010년 설립된 의료용 3D 프린팅 회사로 혈관(Blood vessel), 심장, 간 조직의 재생·재건 프로젝트를 수행하고 있다.

Cyfuse Biomedical 사에서는 세포 응집체를 바늘 배열에 구슬을 꿰듯 바늘 위에 꿰는 방식을 사용한다. 이를 위해 정밀 위치 제어 시스템을 활용하여 준비된 세포 응집체를 바늘 위에 하나씩 위치 시켜 3차원 구조체를 만들고, 체외에서 성숙시킨 후 꿰어진 바늘을 제거하여 세포 응집체만을 남기는 방식을 사용한다<그림 12>. 이러한 방식은 세포의 숫자가 많이 필요하며, 다양한 세포를 자유롭게 배치하는데 한계를 가지게 된다. 이와 같은 방법을 “Kenzan” 이라고 하며, 이 방법은 SAGA University의 Koich Nakayama 교수가 발명



① 3D 바이오 프린팅 기술을 이용한 인공장기 · 조직 제작 기술

한 것을 핵심특허로 Cyfuse Biomedical 사가 이전 받아 기술화하였다. Cyfuse Biomedical 사가 보유하고 있는 특허는 Kenzan 방법의 원천 특허인 “Device for manufacturing supporting body for production of three-dimensional structure of cells(20140283356)” 로, 세포 구슬을 꿰기 위한 바늘을 만드는 방법에 대한 특허이다.



그림 12. Cyfuse Biomedical의 바이오 프린팅 공정인 ‘Kenzan method’¹²⁾

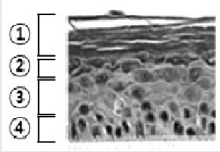
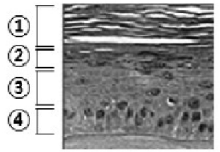
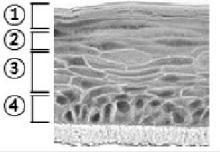
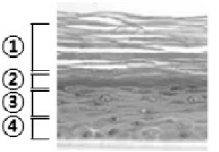
03 / 인공조직·장기 제작기술

3.1 인공 피부

유럽연합은 2013년 3월 11일부터 화장품 원료에 대한 동물실험을 전면 금지하였고, 우리나라 식품의약품안전처에서는 동물실험을 실시한 화장품 또는 화장품 원료에 대한 유통과 판매를 주요 골자로 하는 화장품법을 2016년 2월 3일에 발효하였다. 이에, 2016년 9월에는 20여개가 넘는 화장품 업체들이 식약처로부터 화장품법 위반 행위로 적발되어 1개월에서 최대 6개월까지 해당 제품의 광고업무와 판매업무 정지 행정처분을 받았다. 동물실험을 대체하기 위한 인공피부는 이러한 사회적 배경으로 인하여 많은 관심을 받고 있으나 아직까지 인공피부를 생산하고 판매하는 업체는 전 세계적으로 많지 않은 상황이다.

OECD에서는 현재 실험동물을 사용하여 수행되어오던 실험을 대체하기 위한 동물대체 시험법으로 OECD test guideline을 제정하였다. 인공 피부 모델을 이용한 시험 방법 지침 (OECD test guideline 439 등)에 등재 되어있는 인공 피부 모델은 Loreal SkinEthic(프랑스)사의 EpiSkin™, SkinEthic™, MatTek(미국)사의 EpiDerm™ SIT, J-TEC(일본)사의 LabCyte EPI-MODEL24 SIT 등 4가지가 있으며 (OECD, 2011), 국내에서는 테고사이언스의 네오덤, 바이오솔루션의 케라스킨 등이 상용화되어 있다.

OECD 채택 인공 피부

| 모델명 | SkinEthic RHE™ | EpiSkin™ | EpiDerm™ SIT | LabCyte EPI-MODEL24 SIT |
|-----------|---|--|--|--|
| 제조사 (제조국) | Loreal SkinEthic (프랑스) | Loreal SkinEthic (프랑스) | MatTek (미국) | J-TEC (일본) |
| 조직구조 |  |  |  |  |
| 기원 | 신생아 포피(foreskin) | 성인 피부(등, 가슴, 얼굴) | 신생아 포피(foreskin) | 신생아 포피(foreskin) |
| 배양조건 | Air-liquid interface에서 18일 동안 배양 | Air-liquid interface에서 13일 동안 배양 | Air-liquid interface | Air-liquid interface에서 13일 동안 배양 |
| 면적 | 0.5 cm ² /개 | 0.38 cm ² /개 | 0.64 cm ² /개 | 0.3 cm ² /개 |
| 품질관리 | 1. ET ₅₀ 2. 음성대조군 흡광도값 3. 조직병리 4. 재현성 | 1. IC ₅₀ 2. 음성대조군 흡광도값 3. 조직병리 4. 재현성 | 1. ET ₅₀ 2. 음성대조군 흡광도값 3. 조직병리 4. 재현성 | 1. IC ₅₀ 2. 음성대조군 흡광도값 3. 조직병리 4. 재현성 |
| 품질관리 기준 | 1. ET ₅₀ = 4.0~10.0hr 2. 0.8 ≤ OD ≤ 3.0 3. 표피유사구조 4. 음성·양성대조군 재현성 | 1. IC ₅₀ = 1.0~3.0 mg/mL 2. 0.6 ≤ OD ≤ 1.5 3. 표피유사구조 4. 음성·양성대조군 재현성 | 1. ET ₅₀ = 4.0~8.7hr 2. 0.8 ≤ OD ≤ 2.8 3. 표피유사구조 4. 음성·양성대조군 재현성 | 1. IC ₅₀ = 1.4~4.0 mg/mL 2. 0.7 ≤ OD ≤ 2.5 3. 표피유사구조 4. 음성·양성대조군 재현성 |

하지만 이러한 제품은 대부분 수동으로 제작되는 경우가 많기 때문에 제품의 품질을 일정하게 유지하기 힘들다는 단점이 있다. 최근에는 3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 인공피부모형을 제작하려는 연구가 여러 실험실과 업체에서 시도되고 있다. 특히, 국내 업체인 ㈜티앤알바이오랩에서는 현재 피부유래/탈세포화 바이오잉크와 피부세포를 이용하여 바이오 프린팅 기술만으로 인공 피부모형을 개발 및 제작하였으며 제품을 이용한 테스트를 진행 중이다.

또한, 3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 인공피부모형을 제작하는데 그치지 않고 피부의 결손 및 손상 부위를 재건하기 위한 치료목적의 연구도 진행되고 있다. 미국 Wake Forest Institute for Regenerative Medicine (WFIRM)의 Anthony Atala(Director)는 3D 프린팅 기술을 이용하여 피부세포를 특정 환자에게 프린팅하고 치유하는 기술을 개발 중이다. 특히, 이 기술은 화상환자의 화상 정도를 미리 스캔한 뒤 진피세

포, 표피세포 등을 차례로 프린팅하여 치유하는 기술로 쥐와 돼지 등을 이용한 전임상 실험을 끝내고 임상 실험을 준비 중에 있다<그림 14>.

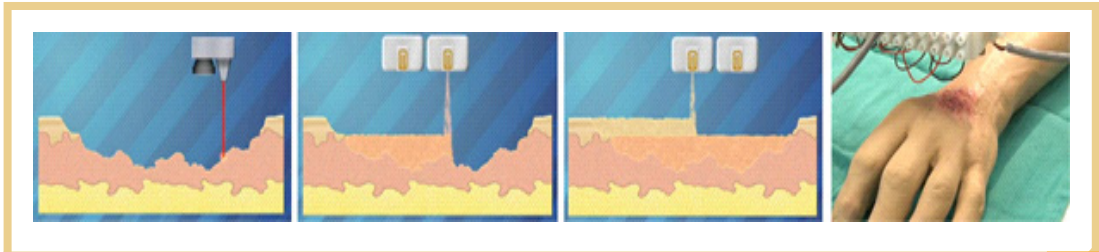


그림 14. 화상환자 피부세포 프린팅 기술 요약도 (WFIRM)¹⁴⁾

2012년 스페인 마드리드 카를로스 3세 대학교, Gregorio Marañón 병원, BioDan Group은 환자에게 이식이 가능하고 동물실험 대체가 가능한 3D 프린터의 프로토타입을 개발하였으며, 2016년 이들은 4개의 시린지를 이용하여 프린팅된 다층의 인공 피부(섬유아세포ⁱⁱ⁾/피부세포/콜라겐)를 면역기능이 결핍된 실험용 쥐(Immunodeficiency mice)에 이식하여 분화되는 것을 확인하기도 하였다¹⁵⁾<그림 15>.

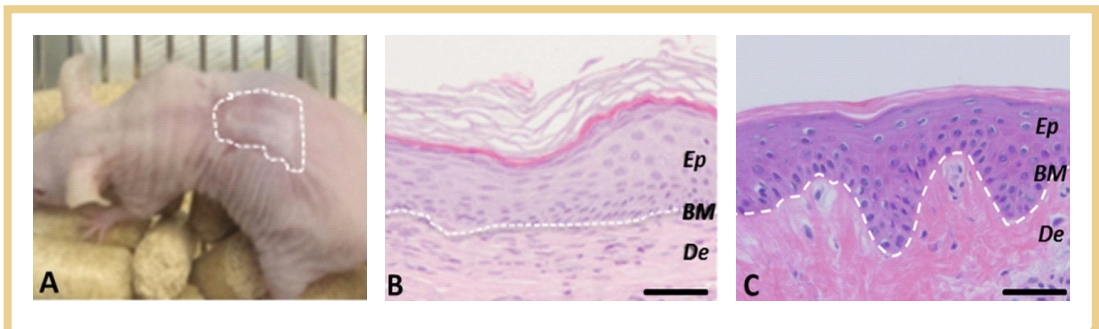


그림 15. 다층 인공 피부 모델을 면역결핍용 mice에 이식 (8주후): A. 인공 피부가 이식된 쥐의 시각적 모습, B. 이식된 인공 피부 모델 조직 분석 사진, C. 실제 인간의 피부 조직 분석 사진¹⁵⁾

ii) 섬유성 결합조직의 중요한 성분을 이루는 세포로 섬유세포라고도 함

3.2 인공 간

세포나 동물을 이용한 전임상 실험에 통과한 신약후보 물질이 임상을 통과하여 최종적으로 제품으로 출시 될 확률은 10% 이내로, 이 과정 중 많은 금액과 시간이 소모되고 있다. 이러한 문제는 현재 사용하고 있는 2 차원 세포 배양 기반의 평가 방법과 동물실험의 문제로, 전임상 실험의 결과가 사람의 반응과 다르기 때문에 나타나는 결과라 할 수 있다. 조직에 존재하는 여러 종류의 세포를 3차원적으로 적층 할 수 있는 3D 바이오 프린팅 기술로 제작한 조직 모델은 기존 전임상 실험의 결과가 사람의 결과와 다른 문제점을 해결할 수 있는 기술로 여겨지고 있다.

간은 물질의 해독에 관여하는 조직으로 신약 개발 시 독성을 평가하는데 가장 중요한 장기라 할 수 있다. UCSD (University of California, San Diego)의 Shaochen Chen 교수 연구팀은 3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 간소엽ⁱⁱⁱ⁾의 구조를 모사한 모델을 제작한 바 있다¹⁶⁾. 이들은 광경화 하이드로젤과 간소엽 패턴 이 프린팅 된 거울을 이용한 3D 바이오 프린팅 장치를 이용하여 내피세포인 hiPSC-HPCs, HUVEC, ADSC 등을 동시에 프린트하여 간소엽 구조를 모사하고 이를 평가하였다<그림 16>.

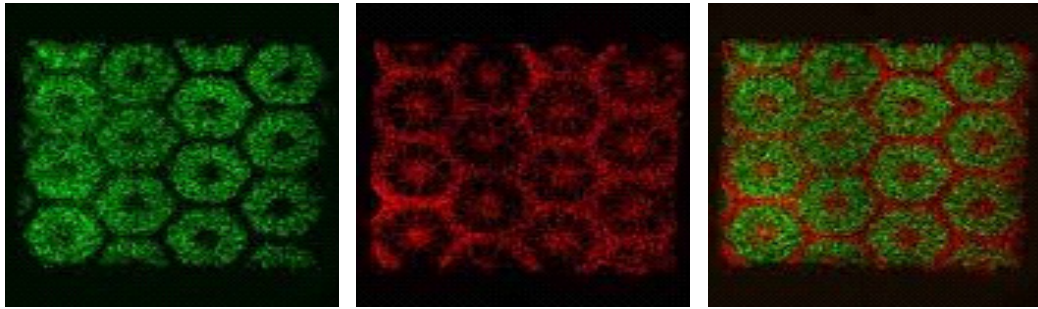


그림 16. UCSD의 Prof. Chen 그룹이 제작한 간 모델¹⁶⁾

iii) 간장의 구조단위

미국 샌디에고에 위치한 Organovo 사는 간, 피부, 신장과 같은 신체 조직을 3D 프린터인 NovoGen MMX를 통해 인공적으로 생산해내는 기술을 개발 중이다. 특히 최근 작은 스케일의 간조직을 인공적으로 만들어 신약의 독성 테스트에 사용하기 위한 간 조직을 ExVive™라는 상품으로 최초 상용화 하였다(그림 17). 이는 간세포와 간 성상세포, 내피세포 등으로 이루어진 인공 간 조직을 세포 프린팅 기술로 제작하여 42일 동안 간 조직 기능이 정상적으로 유지되는 것을 보여줬다. 또한 제작된 인공 간이 간 질환 치료를 위한 신약 개발이나 간 독성 평가에 사용되는 동물실험을 대체하는 모델로 적용 가능하다고 보고하였다. Organovo 사는 간 조직 상용화뿐 아니라 제작된 간 조직을 사용하여 In Vitro^{iv)} 시험을 대행해주는 서비스 또한 수행하고 있다.

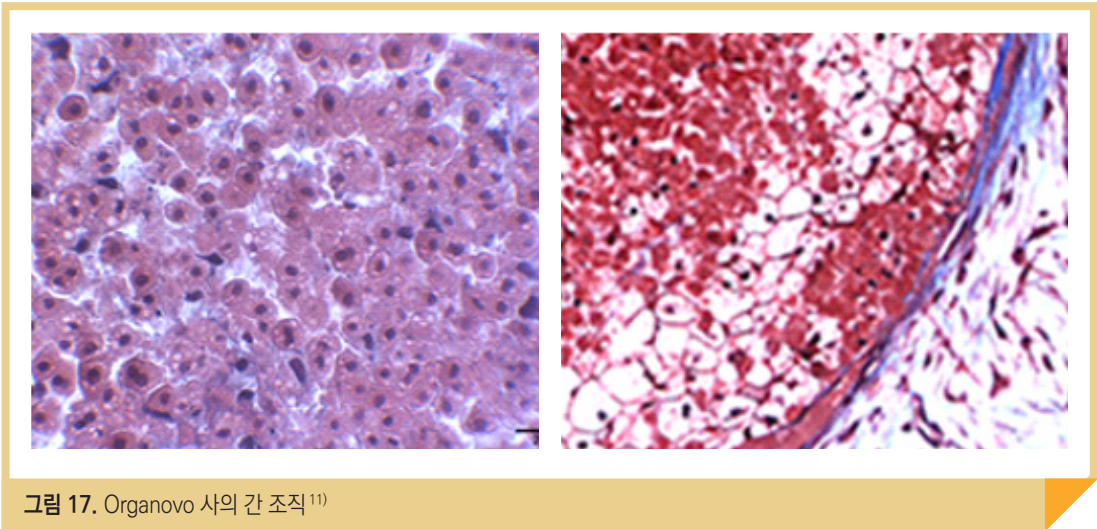


그림 17. Organovo 사의 간 조직¹¹⁾

iv) 조직배양과 같이 시험관 내에서 조직의 일부 및 유기체를 인공의 조건으로 실험하는 것

3.3 인공 심근

2017년 가톨릭대학교 서울성모병원 순환기내과 박훈준 교수와 포스텍 기계공학과 조동우 교수 연구팀은 허혈성 심장질환 환자의 심기능 회복을 위한 혈관화된 심근패치를 세계 최초로 개발하였다(그림 18). 개발된 심근패치는 심장에서 유래한 세포외기질 바이오잉크를 이용하여 심장줄기세포와 중간엽 줄기세포를 세포 프린팅으로 이층 배열하고 내부에 혈관내피성장인자를 봉입하여 세포간 상호작용을 극대화 하였다. 이를 통해 괴사된 심근조직의 혈관생성을 돕고 이식 후 단시간 내 주변 혈관 구조와 연결되어 전달하는 줄기세포의 생존률과 분화도를 향상시켰다. 연구진은 심근경색 동물모델을 이용한 전임상 실험에서 심의막에 이식한 심근패치가 경색부위의 섬유화 감소, 모세혈관 증가 및 재형성 방지 등을 통해 심장기능을 현저히 향상시키고, 심근패치로부터 심장줄기세포가 경색부위로 이동하여 신생혈관을 생성하고 일부는 심근세포로 분화하는 것을 확인하였다¹⁷⁾.

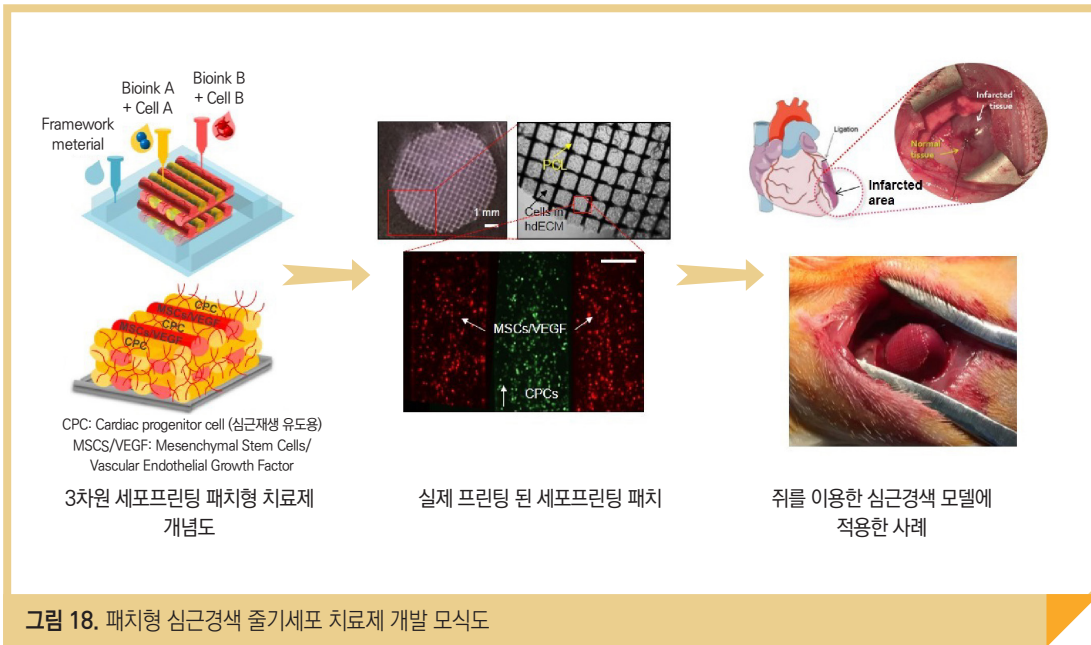


그림 18. 패치형 심근경색 줄기세포 치료제 개발 모식도

오사카 대학을 포함한 4개 대학교와 일본제약사 교와 하코 바이오는 공동으로 혈관이 구축된 심근 제조에 관한 연구를 진행하고 있다. 특히 iPS세포^{v)}로부터 유도된 심근 세포와 3D 프린팅 기술을 접목하여 인공 심근을 제조하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 이러한 연구를 통하여 구조 및 형상이 제어된 3차원 심근을 제조할 수 있었다. 이들은 심근 중심에 혈관을 구축하기 위하여 혈관 형성을 촉진하는 단백질이 포함된 고분자를 이용하였다.

3.4 인공 근육

미국 UIUC(University of Illinois at Urbana-Champaign)의 Bashir 교수팀은 패턴구조 변화에 의한 근육 아세포(skeletal myoblasts)의 분화 및 성숙에 관한 연구를 진행하였다(2011). 이 연구에서는 근육 아세포들이 미세 패턴 된 구조가 근육 아세포의 분화에 중요한 단서를 제공한다는 것을 입증하였으며, 전기자극에 근육세포가 반응하는 것을 확인하여 실제 근육과 유사한 반응을 보이는 인공근육 조직 제작이 가능함을 밝혔다¹⁸⁾〈그림 19〉.

포스텍 기계공학과 조동우 교수 연구팀은 세포 프린팅 기술 및 근육 유래 바이오잉크를 사용하여 실제 인간의 골격근과 거의 유사한 인공 근육을 제작하는데 성공하였다(2016). 제조 시 근육 조직에서 세포만을 제외한 세포외기질(extracellular matrix)을 재료로 사용하여 실제 근육환경과 매우 유사한 성장 조건을 제공하였다. 제작된 인공 근육은 콜라겐(collagen) 등의 기존 생체재료를 사용했을 때보다 근육 섬유의 생성과 분화·성숙이 뛰어나 실제 근육과 매우 흡사하며 전기적 자극을 받았을 때 수축과 이완운동을 보여 근육의 고유 기능도 효과적으로 모사됨을 확인하였다¹⁹⁾〈그림 20〉.

v) 유도만능줄기세포(induced pluripotent stem cell): 체세포에서 유래된 초대배양세포에 레트로바이러스(retrovirus)를 운반체로 하여 복수인 기지(既知)유전자를 동시에 도입시키는 것으로서 인공적으로 작성한 다능성 줄기세포

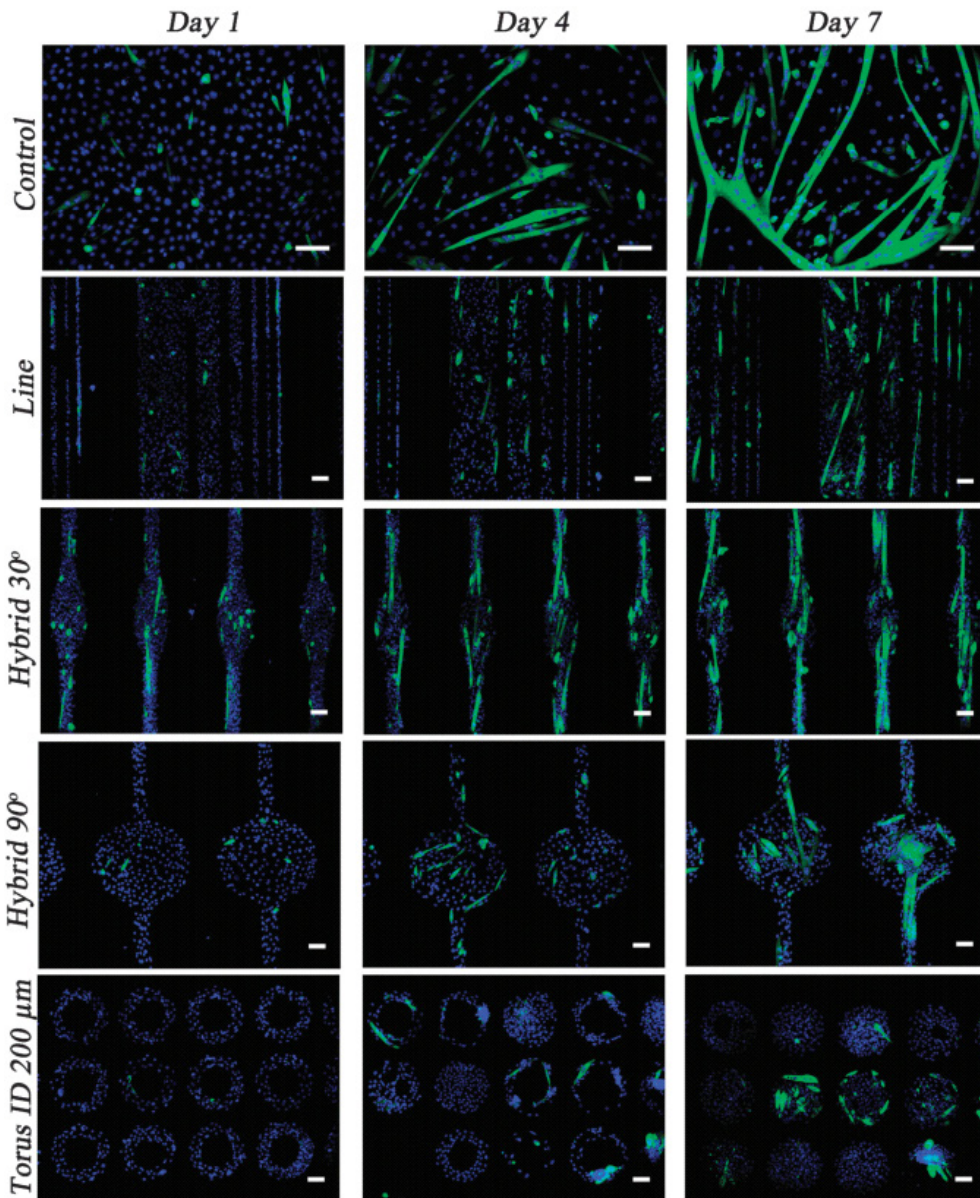
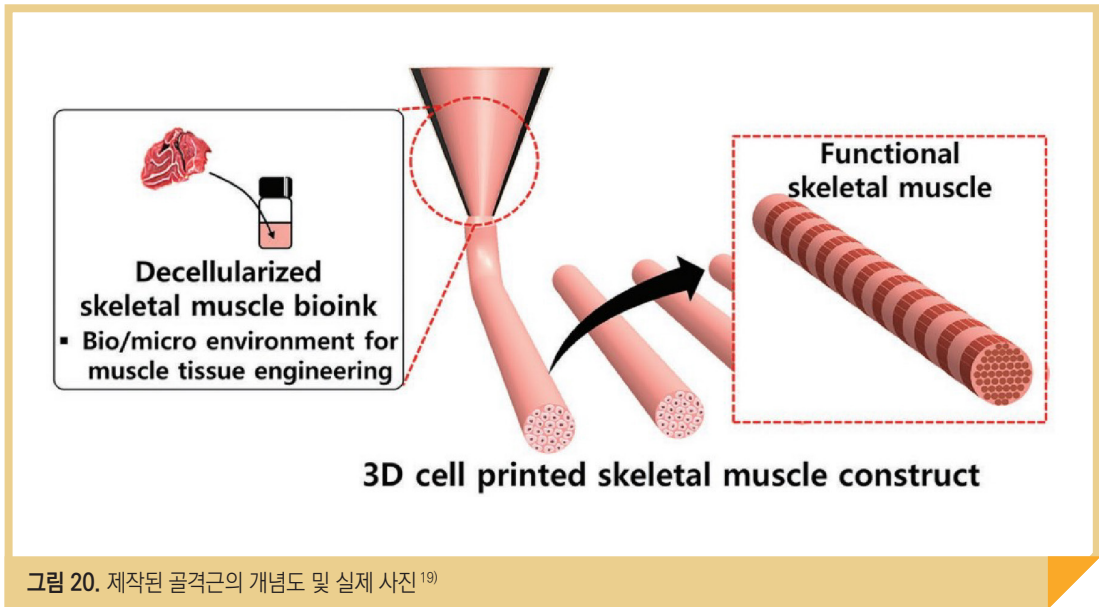


그림 19. 미세패턴구조에 따른 근육 아세포의 성숙도 변화 관찰¹⁸⁾



3.5 인공 뼈

조동우 포스텍 교수·이상화 성바오로병원 교수·심진형 한국산업기술대 교수팀은 3D 바이오 프린팅 기술을 이용하여 혈관 조직이 분포된 뼈 조직을 제작하는데 성공하였다(2015). 혈관과 뼈 조직으로 모두 자랄 수 있는 치아 내부의 연조직인 ‘치수’에서 유래한 줄기세포를 3D 바이오 프린팅 재료를 사용하였으며, 여기에 ‘혈관내피성장인자(VEGF)’와 ‘뼈형성단백질(BMP-2)’을 각각 혈관과 뼈 조직이 필요한 곳에 세포와 함께 프린팅하는 기술을 개발했다. 특히 재생하려는 장기 중심부로 갈수록 혈관이 부족해 세포가 괴사하는 경우가 많기 때문에 뼈 조직 중심부에 VEGF를 집중 배치해 초기에 혈관을 빠르게 생성시켜 조직 전체가 원활하게 성장하도록 유도하였다²⁰⁾〈그림 21〉.

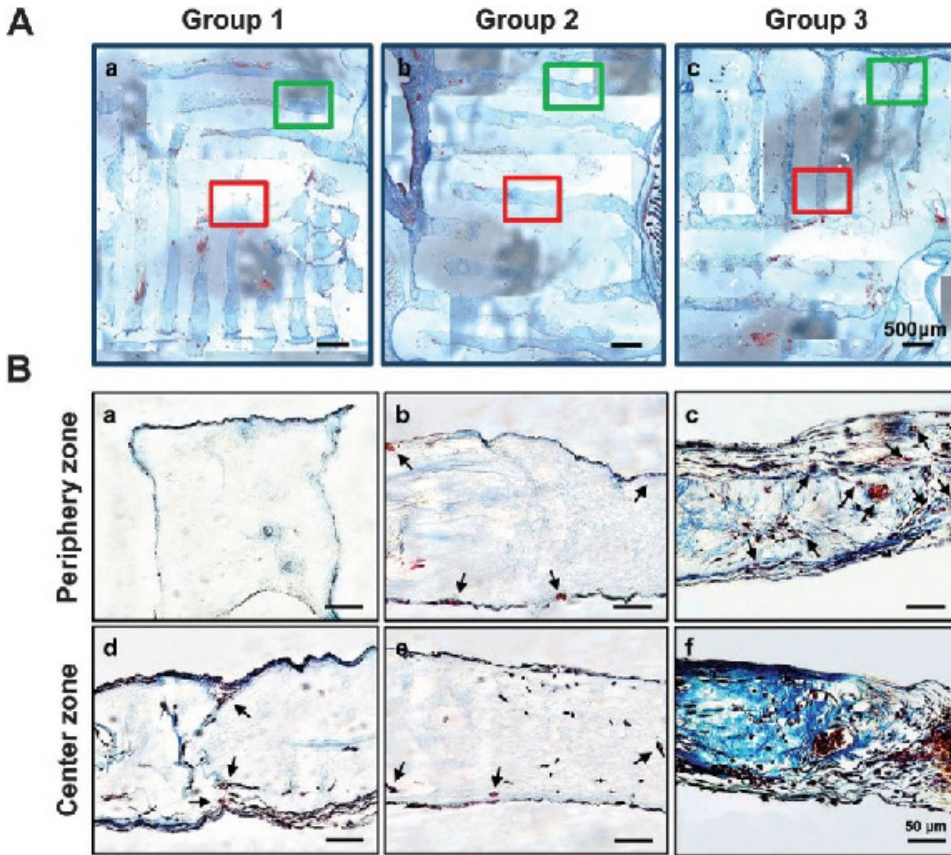


그림 21. 3D 바이오 프린팅으로 제작된 인공 뼈 구조체의 모습²⁰⁾

앞서 언급했던 울산과학기술원 강현욱 교수가 포함된 WFIRM(Wake Forest Institute for Regenerative Medicine) 연구팀은 실제 사람의 조직과 유사한 크기의 조직을 3D 바이오 프린팅으로 제작하기 위하여 합성폴리머와 세포를 탑재한 하이드로젤을 동시에 프린팅하는 방법을 사용하여 사람의 하악골과 두개골을 프린트 하였다(2016). 이들은 강도가 약해 복잡하거나 큰 구조로 프린트하기 힘든 하이드로젤 기반 바이오잉크의 문제점을 극복하고자 강도가 강한 생분해성 합성 폴리머로 구조를 만들고 폴리머 사이를 바이오잉크로 채우는 방법을 사용하여 실제 조직 크기의 구조물을 제작하였다⁹⁾.

호주 Griffith 대학의 Ivanovski 교수팀은 골형성 촉진을 위해 고분자 인공지지체, 골수유래 줄기세포 및 골형성 단백질(BMP-7)을 담지한 바이오잉크를 프린팅하여 골 재생용 인공지지체에 관한 연구를 진행하였다(2016). 미세섬유 구조체에 BMP-7을 공유결합시켜 지속적인 방출(약 5주간 방출)을 가능하게 하였으며, 이를 통해 골형성능을 향상시키는 연구를 수행하였다<그림 22>.

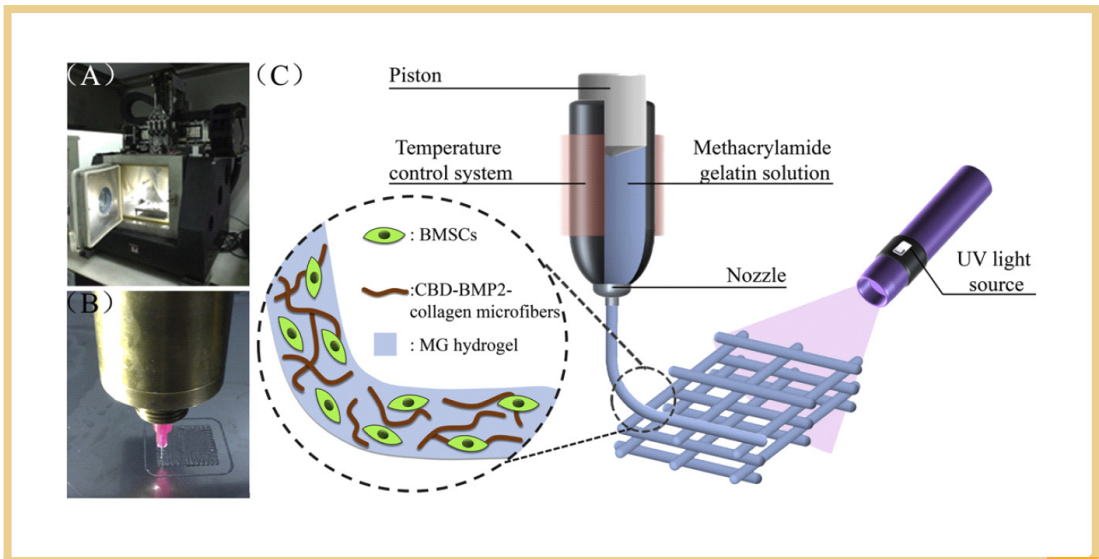


그림 22. 골형성 단백질의 지속 방출이 가능한 고분자-바이오잉크 구조체 제작 방법²¹⁾

3.6 인공 혈관

혈관(동맥, 정맥, 미세혈관)은 산소와 영양분이 함유된 혈액을 온몸 구석구석 흘러보내고 말초세포와 조직이 배설하는 이산화탄소 및 노폐물을 받아들이는 역할을 한다. 대부분의 모든 조직에는 혈관이 존재하는데, 조직공학에서도 이러한 혈관을 발달 및 재생시키는 혈관신생(vascularization)^{vi)}이 주요 도전 과제 중 하나이다. 실제 인간의 조직/장기 크기의 유사체를 프린팅하고 유지시키기 위해서는, 프린팅된 조직/장기의 안쪽까지 산소와 영양분을 공급해야 하기 때문이다.

vi) 기존의 혈관으로부터 혈관내피세포가 출아하여 조직에 침입하는 형태로 모세혈관이 뻗어나가는 맥관 형성을 일컫음

2012년 펜실베이니아 대학 연구팀은 혈관 네트워크가 패턴닝되고 혈액 혹은 배양액(media)이 순환 가능한 3차원 조직 구조체를 개발하였다(그림 23). 혈관의 내강(Lumen)을 형성시키기 위하여 세포 친화적이고, 수용성이며, 기계적 강도가 충분한 희생물(포도당, 자당, 텍스트란, RO수^{vii)} 혼합물)을 사용 하였다. 먼저 희생물을 이용하여 3차원 혈관 구조를 형성하고, 주변에 세포가 함유된 세포외기질 성분을 도포한 뒤, 세포 배양액을 이용하여 희생물을 세척한 후 최종적으로 형성된 내강에 혈관내피세포를 배양하였다. 특히, 내강이 형성된 채널에 배양액을 순환시키고 세포외기질에 함유된 세포의 생존율과 기능을 내강이 없는 경우와 비교한 결과, 내강이 형성된 채널 주변에 세포 생존율과 세포 기능이 높은 것을 증명하였다²²⁾.

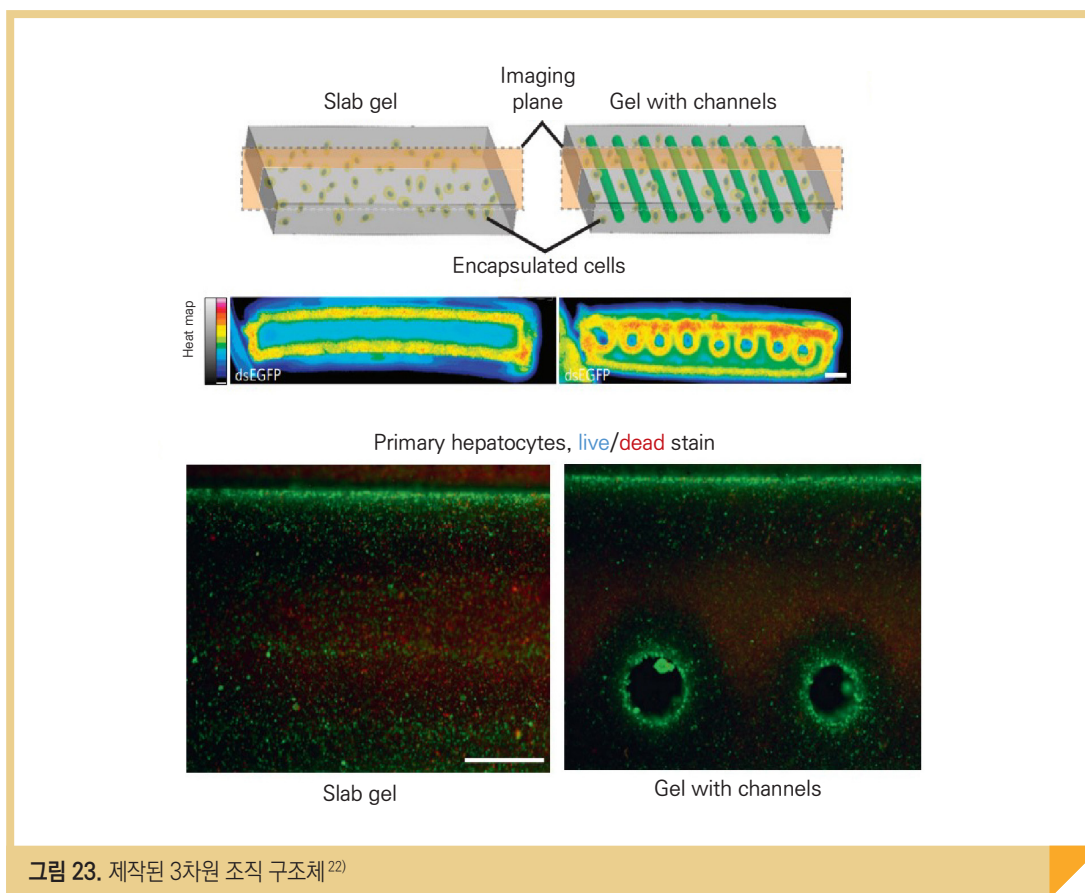


그림 23. 제작된 3차원 조직 구조체²²⁾

vii) 역삼투압 증류수(Reverse Osmotic Water): 일정한 압력을 가하여 반투과막을 통과한 물을 말함

Ali Khademhosseini 그룹은 2014년 인공 조직에 혈관신생이 가능한 마이크로 채널을 하이드로젤로 프린팅하는데 성공하였다<그림 24>. 마이크로 채널에 혈관세포가 혈관화된 프린팅 구조체와 채널이 없는 프린팅 구조체에서 조골세포주인 MC3T3 세포의 생존율을 비교한 결과, 마이크로 채널이 있는 경우에만 세포의 생존율이 증가하였고, 2주 후에는 ALP(Alkaline phosphatase)^{viii)} 활성도가 20배 이상 증가하였다²³⁾<그림 25>.

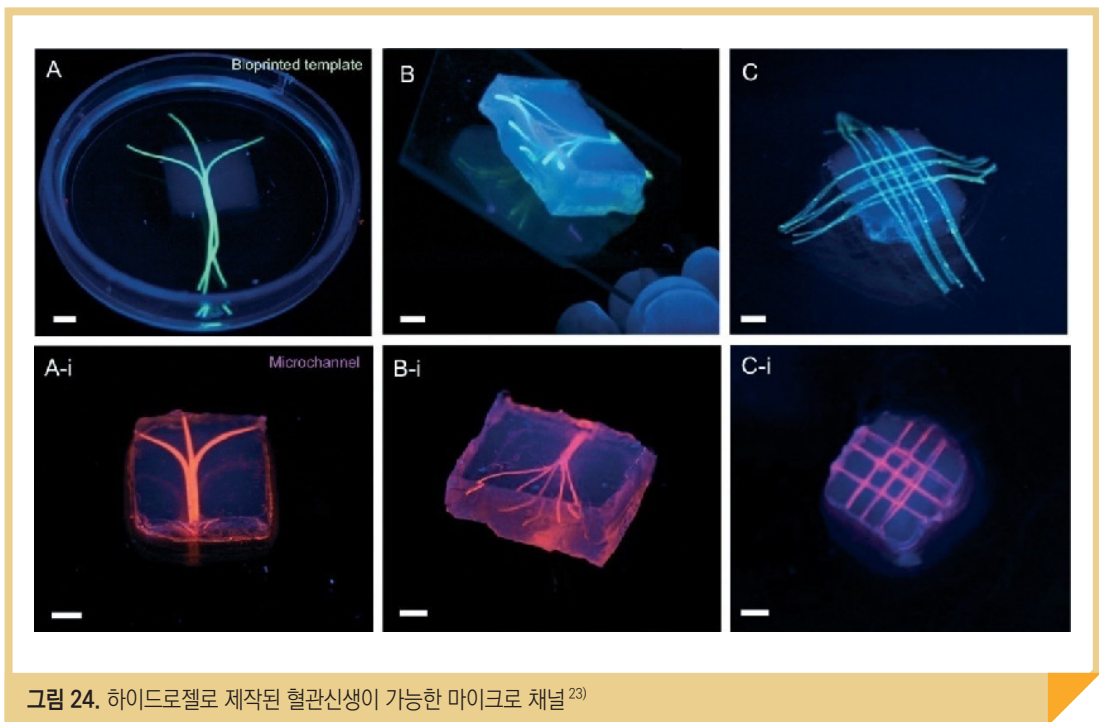


그림 24. 하이드로젤로 제작된 혈관신생이 가능한 마이크로 채널²³⁾

viii) 알칼리성 인산가수 분해효소: 인산에스테르를 가수분해 하는 효소로 이 활성은 간이나 뼈 등의 질환에 의해 변화하기 때문에 임상검사의 대상이 됨

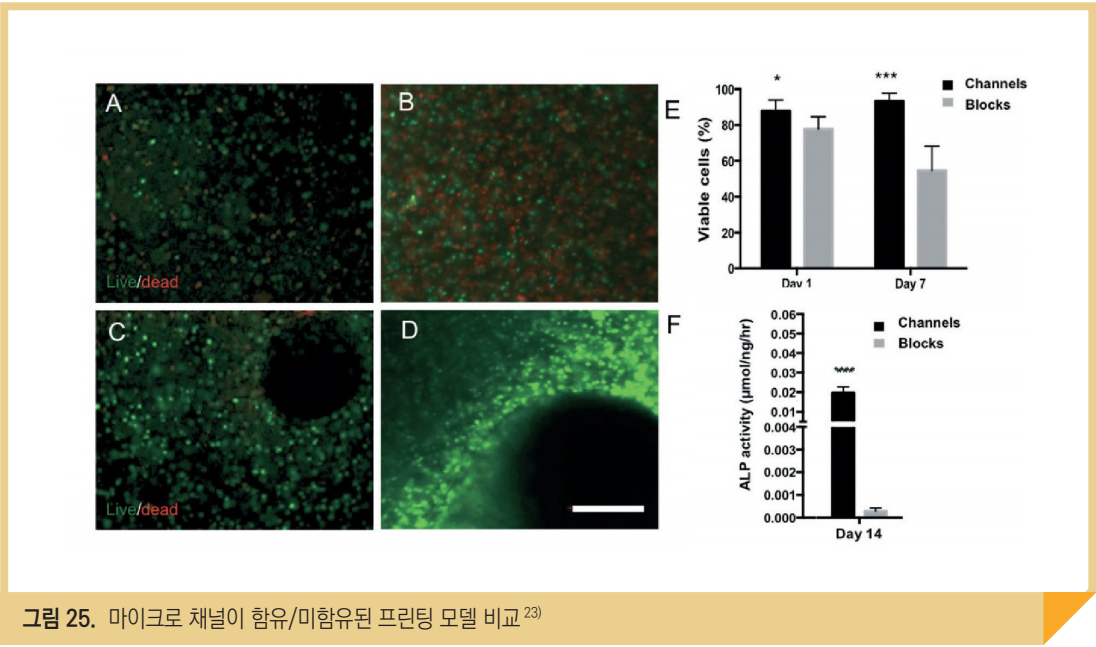


그림 25. 마이크로 채널이 함유/미함유된 프린팅 모델 비교²³⁾

04 맺음말

본고에서는 3D 바이오 프린팅 기술의 현황에 대해서 소개하였다. 3D 프린팅 기술을 이용하는 생체 적합 고분자재료의 인공지체체는 전세계 미국, 일본 등 소수의 국가에서 상용화되었으며, 그 활용도가 점점 증가할 것으로 예상된다.

한편, 3D 바이오 프린팅 기술을 이용한 장기유사체 제작 및 조직/장기 재생 기술은 전세계적으로 연구 단계를 넘어 기술 상용화로 나아가고 있는 것으로 분석된다. 연구 기관 및 바이오 기업 별로 다양한 프린팅 기법을 사용하고 있는 것으로 파악되고 있으며, 현 시점에서 차세대 국가 성장 동력으로 3D 바이오 프린팅 기술과 바이오 메디컬 분야의 융합을 위한 원천 기술 확보를 통한 선제적인 시장 선점이 매우 중요한 시점이라고 할 수 있다.

의료 바이오 분야에서의 기술 상용화는 오랜 기간 연구와 검증의 시간과 막대한 비용이 소요되지만, 그 결과물들로 인한 파급효과는 인류 복지에 대한 기여, 국가경쟁력 향상, 그리고 수반되는 경제적 부가가치가 지대한 만큼 국가 차원에서의 적극적인 지원이 필수적이라고 할 수 있다.

또한 그 어느 분야 보다 공학 및 생물학, 의학 등 다양한 분야의 긴밀한 융합이 필수적인 분야이다. 특히 3D 바이오 프린팅 장비, 줄기세포, 의약학 등 여러 분야의 연구자 및 업체의 협동과 융합을 이룬다면 세계 시장을 선도할 수 있는 기반을 마련할 수 있을 것이다.

저자 **진 송 완**

Songwan Jin

학력 서울대학교 기계항공우주공학부 박사
 서울대학교 기계항공우주공학부 석사
 서울대학교 기계공학과 학사

경력 現) 한국산업기술대학교 부교수
 前) University of California-San Francisco 박사후연구원
 前) 서울대학교 마이크로열시스템연구센터 박사후연구원

저자 **윤 원 수**

Wonsoo Yun

학력 포항공과대학교 시스템/설계 박사
 포항공과대학교 시스템/설계 석사
 부산대학교 기계공학 학사

경력 現) 한국산업기술대학교 교수
 現) (주)티앤알바이오팜 대표이사
 前) Drexel University 교환교수

① 3D 바이오 프린팅 기술을 이용한 인공장기 · 조직 제작 기술

② 심리문제해치세대 리틀이치전지음크소재제조기술



참고문헌

1. Bourell, D., Beaman, J., Marcus, H. & Barlow, J. in Proceedings of the SFF Symposium. 1-7.
2. Sun, W. & Lal, P. Recent development on computer aided tissue engineering-a review. Computer methods and programs in biomedicine 67, 85-103 (2002).
3. <http://www.regenhu.com/prodcuts/3d-bioprinting.html>.
4. <http://www.bioprinting.ru>.
5. Beyer, S., Mohamed, T. & Walus, K. in 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences.
6. <http://aspectbiosystems.com>.
7. Morrison, R. J. et al. Mitigation of tracheobronchomalacia with 3D-printed personalized medical devices in pediatric patients. Science translational medicine 7, 285ra264-285ra264 (2015).
8. Takato, T. et al. Preclinical and clinical research on bone and cartilage regenerative medicine in oral and maxillofacial region. Oral Science International 11, 45-51 (2014).
9. Kang, H.-W. et al. A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity. Nature biotechnology 34, 312-319 (2016).
10. Mironov, V., Boland, T., Trusk, T., Forgacs, G. & Markwald, R. R. Organ printing: computer-aided jet-based 3D tissue engineering. TRENDS in Biotechnology 21, 157-161 (2003).
11. <http://organovo.com>.
12. <http://www.cyfusebio.com>.
13. 안일영 et al. 인체피부모델을 이용한 피부 자극시험 소개. FDC 법제연구 11, 55-64 (2016).

14. <http://www.wakehealth.edu/Research/WFIRM/Research/MilitaryApplications-/Printing-Skin-Cells-on-Burn-Wounds.htm>.
15. Cubo, N., Garcia, M., del Cañizo, J. F., Velasco, D. & Jorcano, J. L. 3D bioprinting of functional human skin: production and in vivo analysis. *Biofabrication* 9, 015006 (2016).
16. Ma, X. et al. Deterministically patterned biomimetic human iPSC-derived hepatic model via rapid 3D bioprinting. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113, 2206–2211 (2016).
17. Jang, J. et al. 3D printed complex tissue construct using stem cell-laden decellularized extracellular matrix bioinks for cardiac repair. *Biomaterials* 112, 264–274 (2017).
18. Bajaj, P. et al. Patterning the differentiation of C2C12 skeletal myoblasts. *Integrative Biology* 3, 897–909 (2011).
19. Choi, Y. J. et al. 3D Cell Printing of Functional Skeletal Muscle Constructs Using Skeletal Muscle-Derived Bioink. *Advanced healthcare materials* 5, 2636–2645 (2016).
20. Park, J. Y. et al. 3D printing technology to control BMP-2 and VEGF delivery spatially and temporally to promote large-volume bone regeneration. *Journal of Materials Chemistry B* 3, 5415–5425 (2015).
21. Du, M. et al. 3D bioprinting of BMSC-laden methacrylamide gelatin scaffolds with CBD-BMP2-collagen microfibers. *Biofabrication* 7, 044104 (2015).
22. Miller, J. S. et al. Rapid casting of patterned vascular networks for perfusable engineered three-dimensional tissues. *Nature materials* 11, 768–774 (2012).
23. Bertassoni, L. E. et al. Hydrogel bioprinted microchannel networks for vascularization of tissue engineering constructs. *Lab on a Chip* 14, 2202–2211 (2014).

융합연구리뷰

Convergence Research Review 2017 April vol.3 no.4

<http://crpc.kist.re.kr>

02

—

실리콘계
차세대 리튬이차전지 음극소재
제조 기술

—

한국지질자원연구원 자원활용연구센터

장희동 박사

(hdjang@kigam.re.kr)



01 서론

1.1 리튬이차전지란

역사적으로 납(Lead-acid) 축전지, 니켈카드뮴(Ni-Cd) 전지, 니켈금속수소(Ni-MH) 전지는 소형 이차 전지로 많이 사용되어져 왔다. 휴대용 무선 전자 제품들의 개발이 증가하고 있는 현재의 추세로 볼 때, 이들 제품들의 소형화 및 경량화를 위해 에너지 밀도가 높은 이차 전지의 필요성이 크게 대두되고 있다. 또한, 환경보전에 대한 필요성이 높아짐에 따라 환경 친화적인 제품에 대한 관심도 높아지고 있다. 리튬이온 이차전지는 이와 같은 요구를 충족시킬 수 있는 강력한 후보이다.

다양한 이차전지 중 리튬이차전지는 고성능 및 초경량의 장점을 가지는 전지로, 다른 전지에 비해 높은 에너지 밀도와 출력을 나타내며 에너지 전환 효율이 우수하여 주로 휴대 가능한 기기를 중심으로 소형 전지 형태로 발전해왔다.¹⁾ 최근에는 전기자동차 등 친환경 에너지 연구가 증가하면서 중대형 전지에도 관심이 커지고 있다. 이차전지란 전기화학적 반응을 이용해 충·방전을 할 수 있어 반복적으로 사용할 수 있는 화학 전지로, 이온화 경향의 차이가 큰 두 전극의 전해질을 통한 가역적 산화환원반응에 따른 전자의 이동현상을 이용하여 양극과 음극이 충전(charge), 방전(discharge)을 반복적으로 수행할 수 있는 구조를 가지는 에너지 저장장치이다. 이를 위해서는 전극 내에서의 이온의 삽입 및 탈 이온이 용이하고 이들 과정이 진행되는 동안 전극의 구조가 안정하게 유지되어야 하며 전해질은 이온의 전달을 용이하게 하여야 한다. <그림 1>에 리튬이차전지의 작동 원리를 나타내었다.²⁾ 충전(charge)시에는 이온 상태의 리튬이온(Li+)이 양극에서 음극으로 이동하여 전극에 삽입된 후 도선을 따라 집전체를 통해 이동된 전자와 전하 중성(charge neutrality)을 이루어 전기 또는 화학 에너지를 저장하고, 방전(discharge) 시에는 음극에서 양극으로 이동하면서 전기화학적 반응을 형성시켜 전기를 발생한다. 즉 리튬이온이 양극과 음극을 오고가는 원리를 이용하여 충·방전을 여러 번 할 수 있는 대표적인 이차전지 기술이다. 리튬이차전지는 크게 양극소재(cathode)와 음극소재(anode), 분리막(separator), 전해액(electrolytic solution), 집전체(current collector) 등으로 구성되어 있다.

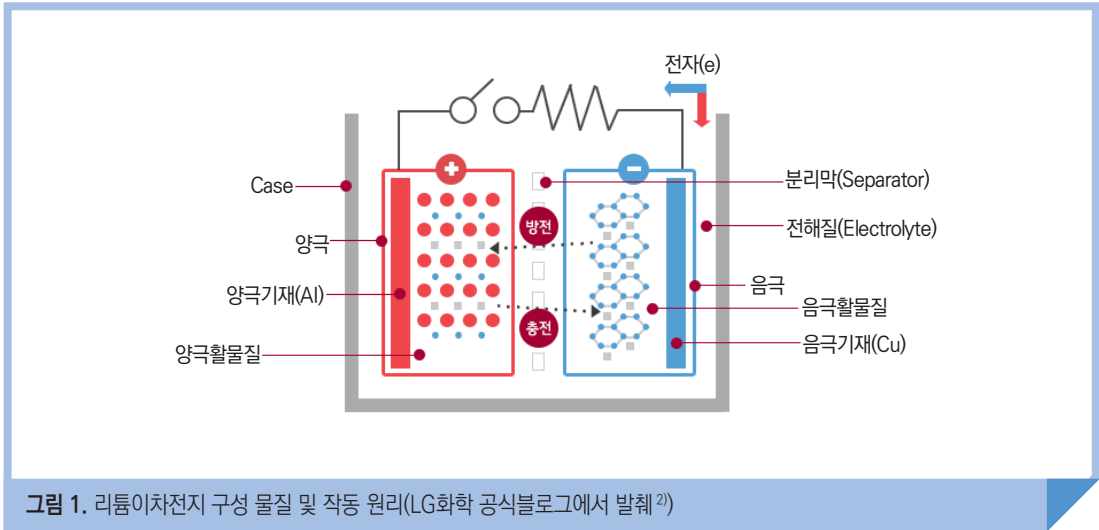


그림 1. 리튬이차전지 구성 물질 및 작동 원리(LG화학 공식블로그에서 발췌²⁾)

1.2 리튬이차전지 시장현황

2013년, 이차전지 세계 시장은 550억달러 규모였으며, 납축전지와 리튬이차전지가 전체 시장의 90% 이상을 차지하였다. 이차전지 시장은 2013년 554억달러 규모에서, 2015년 661억달러 규모로 성장하였으며, 오는 2020년에는 1천31억달러 규모까지 성장할 것으로 전망된다<그림 2>.³⁾

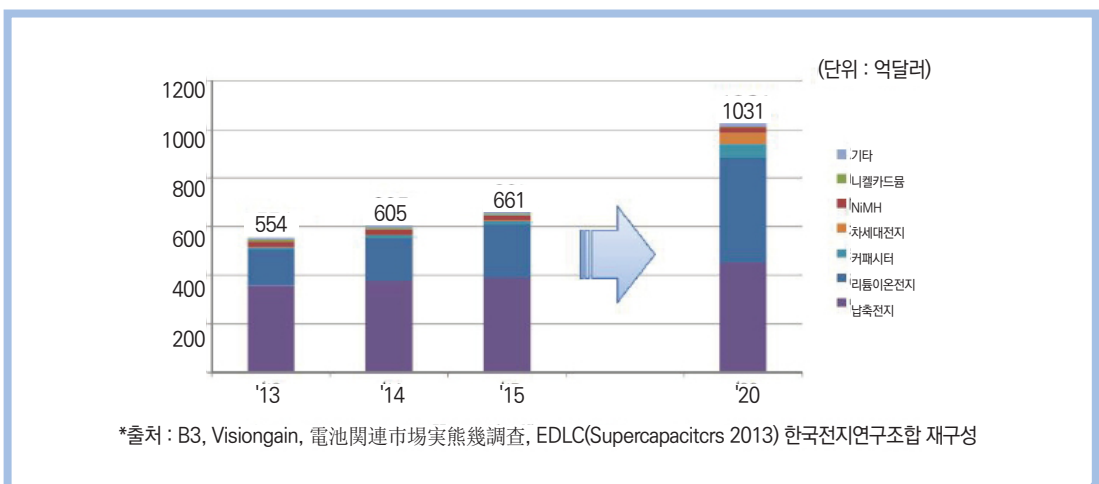


그림 2. 이차전지 시장 현황(김유탁, 산업기술전문포털에서 발췌³⁾)

특히 리튬이차전지 시장은 2020년까지 연평균 14% 이상의 성장률을 보일 것으로 예상된다<그림 3>. 리튬이차전지 전체 시장의 70% 이상을 차지하는 모바일 IT용 배터리 성장세는 둔화되고 있지만 전기차(EV)와 에너지저장시스템(ESS) 등 중대형 배터리의 성장세에 힘입어 이차전지 시장규모는 점점 확대될 것으로 전망된다. 즉, 전기차와 전력저장용 설비에 쓰이는 대용량 배터리가 이차전지 시장의 성장축이 될 전망이며, 특히 중대형 배터리 시장이 모바일 IT용 시장의 규모를 앞지르는 2018년을 기점으로 리튬이차전지 시장이 급속히 팽창할 것으로 전망된다. 따라서 전기차용 시장은 2020년 약 200억달러 시장을 형성하며 크게 성장할 것으로 예상된다.

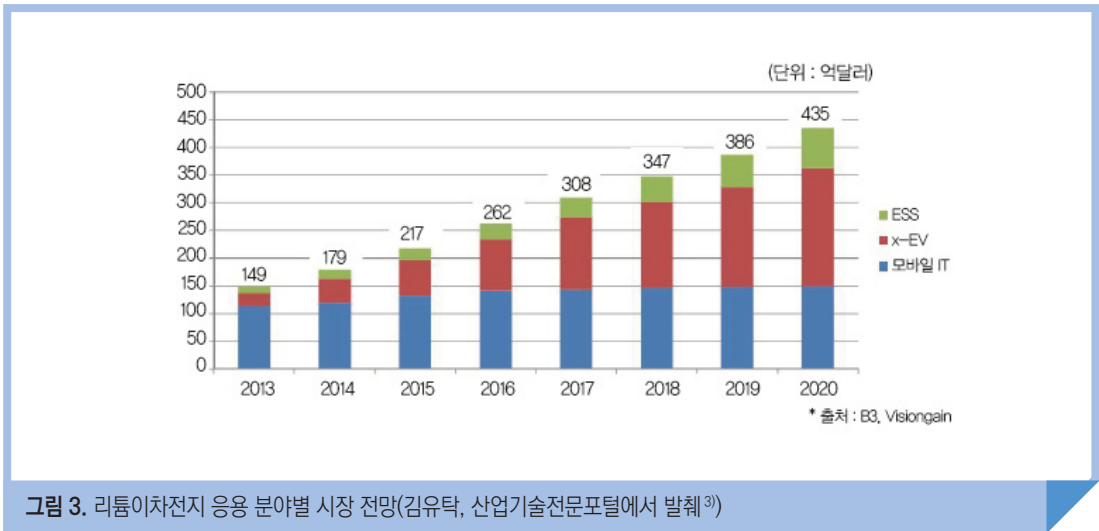


그림 3. 리튬이차전지 응용 분야별 시장 전망(김유탁, 산업기술전문포털에서 발췌³⁾)

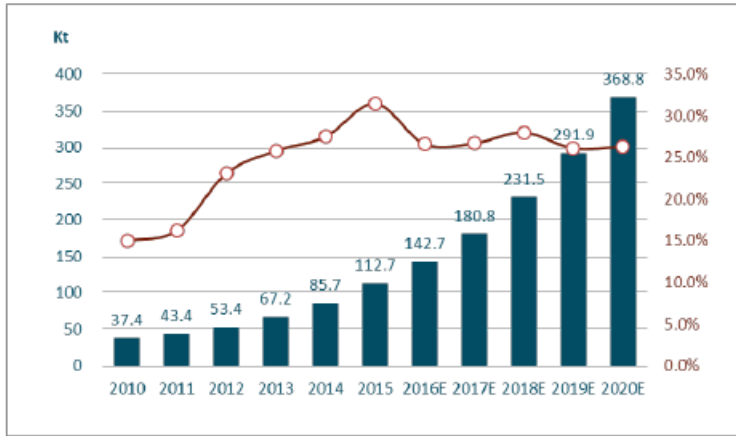
Lux Research社의 배터리 부문 전문가인 코스민 라스라우(Cosmin Laslau)는 배터리 시장 대부분은 한국, 중국, 일본이 차지할 것이며 2020년까지 전체 시장의 80%를 점유할 것이라고 예상하였다. 일본의 경우 기술력과 점유율을 모두 선도하고 있지만 전망이 밝지는 않다. 그 이유는 일본의 파나소닉이 지금까지 세계 최대 전기차 회사 테슬라에 단독으로 배터리를 공급했으나 최근 테슬라가 배터리 공급업체로 LG화학을 선정하고 이어 가정용, 상업용 에너지저장시스템(ESS)용 배터리를 한국제품으로 사용을 고려중인 것으로 알려지면서 파나소닉과 배터리 독점 공급 관계에서 벗어난 행보를 보이고 있기 때문이다. 중국의 경우 가격경쟁력, 대규모 생산능력, 홈그라운드 이점을 무기로 내세우면서 배터리 시장에서 눈에 띄는 성장세를 기록하고 있다. 중국 배터리 기술력은 한국, 일본에 비해 뒤쳐져 있지만 높은 기술력을 요하지 않는 저속 전기차, 전기

버스 중심의 전기차 확산 정책을 펴면서 낮은 생산원가의 장점을 가진 중국이 자국 내 배터리 시장에서 충분한 경쟁력을 가졌다는 평가를 받고 있다. 리튬이차전지 시장에서 한국은 2011년 이후 줄곧 시장점유율 1위를 유지하고 있으며, 점유율도 점차 증가하고 있다. ESS용 배터리는 삼성 SDI와 LG화학 등 국내 업체가 전체 40%이상을 유지하며 세계시장을 주도하고 있다. 삼성 SDI의 경우 리튬이온 ESS 사업 시작 3년 만인 2014년도에 세계 1위에 올랐으며, 지금까지 단 한건의 리콜사고 없이 품질과 안정성에서 높은 평가를 받고 있다. LG화학은 ESS분야 세계 1위 기술력을 확보하면서 2015년 2월 일본 홋카이도 지역 태양광 발전 연계 ESS 구축사업의 배터리 공급업체로 선정 되는 등 ESS 시장에서의 빠른 성장이 기대되고 있다.⁴⁾

이차전지 수요 증가에 따라 이차전지의 전극소재 시장도 꾸준한 상승세를 보이고 있다. 2014년 양극소재 시장은 13만7,166톤, 30억9,300만달러 규모를 형성하며, 기존 2020년 양극소재 시장 예상 전망치 23만9,489톤(43억7백만달러)을 32만5,319톤(61억1천1백만달러) 규모로 증가시키며 변화하였다.⁵⁾ 이차전지 양극소재인 리튬코발트산화물(LCO)은 IT기기용, 전지의 대용량화에 따라 사용량이 증가했다. LCO의 고전압 대응 제품은 Umicore(벨기에)와 Nichia(일본)이 선점하고 있으며, 니켈코발트망간산화물(NCM)은 노트북 용도에서 보조 배터리, 전동공구, E-bike 등으로 수요를 회복하고 있다. 또한 자동차 분야의 성장으로 리튬망간산화물(LMO), 니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬인산철(LFP)의 성장이 예상된다.

음극소재 시장 역시 상승세가 전망된다. 리튬 배터리 음극소재는 2015년에 약 112,700 톤에 달했는데 이는 중국의 수요에 힘입어 전년 동기 대비 31.5% 증가한 것이며 글로벌 신에너지 자동차 판매가 증가함에 따라 해가 갈수록 25-27%의 성장률을 유지할 것으로 예상된다<그림 4>.⁵⁾ 음극소재는 IT와 자동차용으로 사용되는 흑연계가 전체 시장의 95% 이상을 차지하며, 탄소계는 하이브리드 카(HEV), 플러그인 하이브리드 카(PHEV)의 일부 판매에 의존 중이다. 리튬티타늄산화물(LTO)은 ESS 분야에서 채용이 증가하고 있다. 금속 합금계는 하이엔드 제품군으로 3~4% 정도를 차지한다. 산업 비중은 일본에서 점차 중국으로 이동하고 있고, 국가별로 살펴보면, 중국의 출하 비율이 70.1%, 일본이 26.6%, 한국이 2.3%, 기타 국가가 1.1%를 차지하고 있다.³⁾

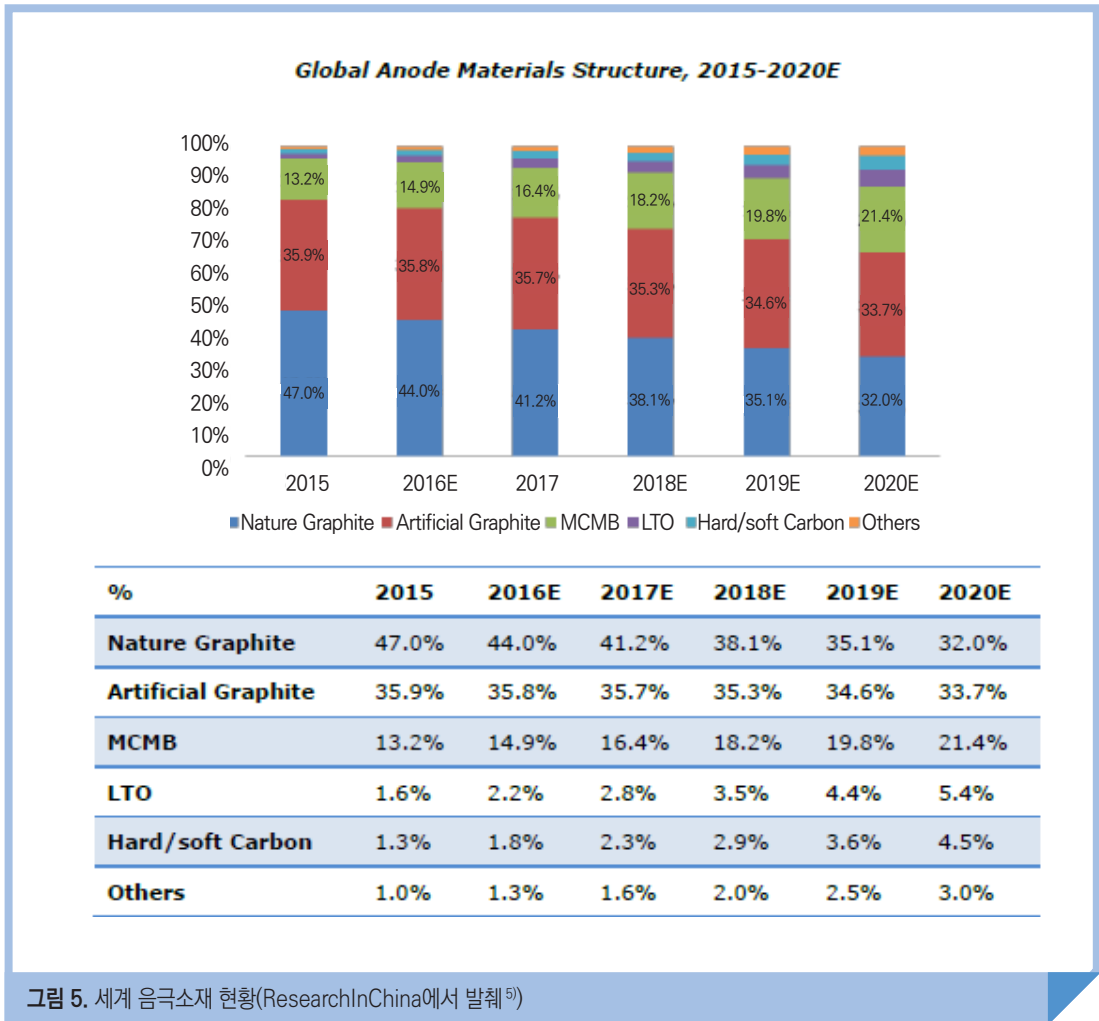
Global Shipments of Lithium Battery Anode Materials, 2010-2020E



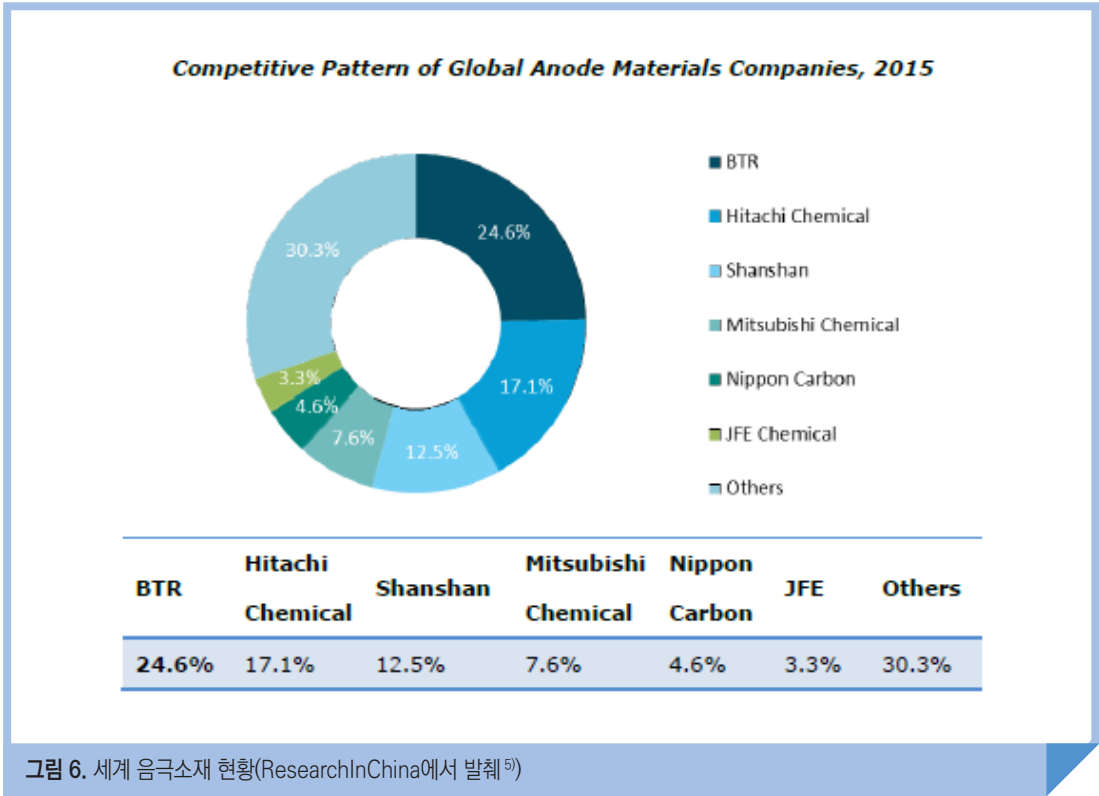
| Kt | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016E | 2017E | 2018E | 2019E | 2020E |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sales | 37.4 | 43.4 | 53.4 | 67.2 | 85.7 | 112.7 | 142.7 | 180.8 | 231.5 | 291.9 | 368.8 |
| YoY | 15.0% | 16.2% | 23.1% | 25.8% | 27.5% | 31.5% | 26.6% | 26.7% | 28.0% | 26.1% | 26.3% |

그림 4. 리튬이차전지 음극소재의 전세계 수출량 추이 (ResearchInChina에서 발췌⁵⁾)

글로벌 리튬이온 전지 음극소재는 현재 천연 흑연과 인조 흑연이 여전히 지배적이고, 전력 배터리의 수요가 증가함에 따라 Mesocarbon microbeads (MCMB), Lithium titanate (또는 lithium titanium oxide, LTO) 및 기타 음극소재와 같은 새로운 소재의 수요가 증가하고 있다<그림 5>.⁵⁾ 향후 5년 동안 흑연 음극소재는 약 15%의 연간 성장률로 음극물질 분야에서 여전히 주류를 차지할 것이다. 그 이유로 신형 음극소재의 기술은 성능 향상을 위해 안정한 기술력을 갖는데 오랜 시간이 필요하다. 또한 가격이 낮은 흑연 음극소재는 값비싼 신형 음극 재료에 비해 가격적인 면에서 장점을 보여준다.



음극소재의 회사인 BTR(중국), Hitachi Chemical(일본), Ningbo Shanshan(중국), Mitsubishi Chemical(일본), Nippon Carbon(일본) 및 JFE(일본)은 전세계 판매량 기준 69.6%의 시장 점유율을 보유하고 있다(그림 6).⁵⁾ Hitachi Chemical, Ningbo Shanshan, JFE는 인조 흑연을, Hitachi Chemical은 천연흑연을 이용하여 음극소재를 제조하고 있다.



양극, 음극소재와 더불어 이차전지의 핵심소재로 쓰이는 분리막 시장은 면적 기준 2013년 약 7억5,200만 m²에서 2015년 약 9억m²으로 성장했으며, 전해액 시장은 2015년 약 7억달러를 기록했다.³⁾

우리나라는 이차전지 산업 발전을 위해 2017년 중소기업 참여와 민간 자본 투자를 통해 자생력을 갖춘 에너지 신산업 조성을 목표로 2조8백억원 규모의 시장을 조성하고, 1만2백 개의 일자리를 창출할 계획이다.

또한, 신사업 모델의 초기 시장 창출을 위한 ‘스마트그리드 확산 사업’을 추진 중이다. 스마트그리드란 기존 전력망에 정보통신기술을 접목하여 공급자와 수요자가 양방향으로 실시간 정보를 교환함으로써 에너지 효율을 최적화하는 차세대 지능형 전력 인프라 시스템을 뜻한다. 주요 내용은 전력 수요 관리(~’15년), 에너지 관리 통합 서비스(~’16년), 전기차 서비스 및 유료 충전(~’16년)을 골자로 하는 ICT 활용 수요 관리와 태양광 렌탈(~’15년), 독립 마이크로그리드(~’16년), 온배수열 활용(~’17년)을 통한 그린 빌리지 구축이다. 이는 정부와 민간이 공동으로 13개 지역을 중심으로 거점을 구축하고(‘16~’18년), 민간을 중심으로 전국의

로 확산('19~'25년)하여 '30년까지 에너지 프로슈머를 활성화하고, 소비자 맞춤형 전력 공급시스템을 확보할 계획이다.³⁾

정부의 에너지저장시스템(ESS) 산업 추진계획을 살펴보면 크게 4단계에 걸쳐 진행되었다. 특히, 국내 ESS 산업은 제품 중심에서 서비스 중심으로 변화해 왔다. 첫 번째 단계는 K-ESS 2020 (2011. 05~)으로 에너지 저장기술 개발 및 사업화 전략을 뜻한다. 주요 내용은 에너지저장 R&D 투자, 에너지저장 실증 산업화, 에너지저장 인프라 구축, 시장 활성화 제도 조성 등이다. 두 번째는 ESS 보급 확대(2012. 07~)로 전력 수급 안정화 및 전력저장산업 육성을 목표로 한다. 세 번째가 ICT+ESS (2013. 08~)로 ICT 기반의 에너지 수요 관리 신시장을 창출하는 것이다. 마지막 단계는 에너지 신산업 창출(2014. 09~)로 전력 수요 관리 사업, 에너지 관리 통합 서비스 사업, 독립형 마이크로그리드, 태양광 렌탈 사업, 전기차 서비스 및 유료 충전, 화력발전 온배수열 활용, 친환경 에너지타운, 스마트그리드 확산사업 등이 포함되어있다.³⁾

1.3 리튬이차전지 필요성⁶⁾

리튬이차전지는 높은 에너지 밀도와 장기 수명 특성 등의 우수한 성능으로 인해 현재 대부분의 모바일 기기의 주요 전원으로 사용되고 있으며, 전기자동차 및 대용량 에너지 저장 장치용 중대형 전지로 새로운 시장이 형성되어 연평균 10% 이상의 성장이 예상되고 있다. 현재 우리나라가 리튬이차전지 세계 1위의 자리를 차지하고 있지만 이는 소형 전지에 해당하며, 미래 시장인 중대형 전지 시장에서 주도적 위치를 확보하기 위해서는 전기 자동차 및 에너지 저장 장치용 차세대 고에너지 밀도의 이차전지 핵심 요소 기술 확보 및 개발이 시급하다. 또한 친환경 에너지원을 이용하여 에너지 효율을 최적화하고자 하는 차세대 전력망인 스마트 그리드 시스템 및 태양광, 풍력 등 신재생 에너지의 확대에 따른 균일한 전력 공급의 필요성이 증대되고 있다. 이를 위해 거대 규모의 에너지 저장원이 필요하나 기존의 이차전지가 가지고 있는 특성으로 이 분야의 역할을 수행하기에는 가격 및 용량 면에서 한계를 지니고 있다. <그림 7>과 같이 리튬이차전지의 수요 및 적용 분야가 늘어나고 있으며, 이들 적용 분야에 리튬이차전지가 사용될 경우 향후 리튬 자원의 한정 및 지역 편재로 인한 가격 급등이 함께 우려되고 있다. 또한 대용량 이차전지가 요구되고 있는 전기자동차 및 에너지 저장 장치에 적용하기 위해서는 현재의 리튬이차전지로는 에너지 밀도 측면에서 한계를 지니고 있다. 따라서 이와 같이 급속히 늘어날 것으로 예측되는 중대형 이차전지 시장을 대비하기 위해 기존 리튬이차전지를

넘어서는 안전하면서도 가격적으로 저렴하며, 고용량, 긴 수명의 특성을 지닌 새로운 이차전지 시스템 개발이 필수적으로 요구되고 있다.

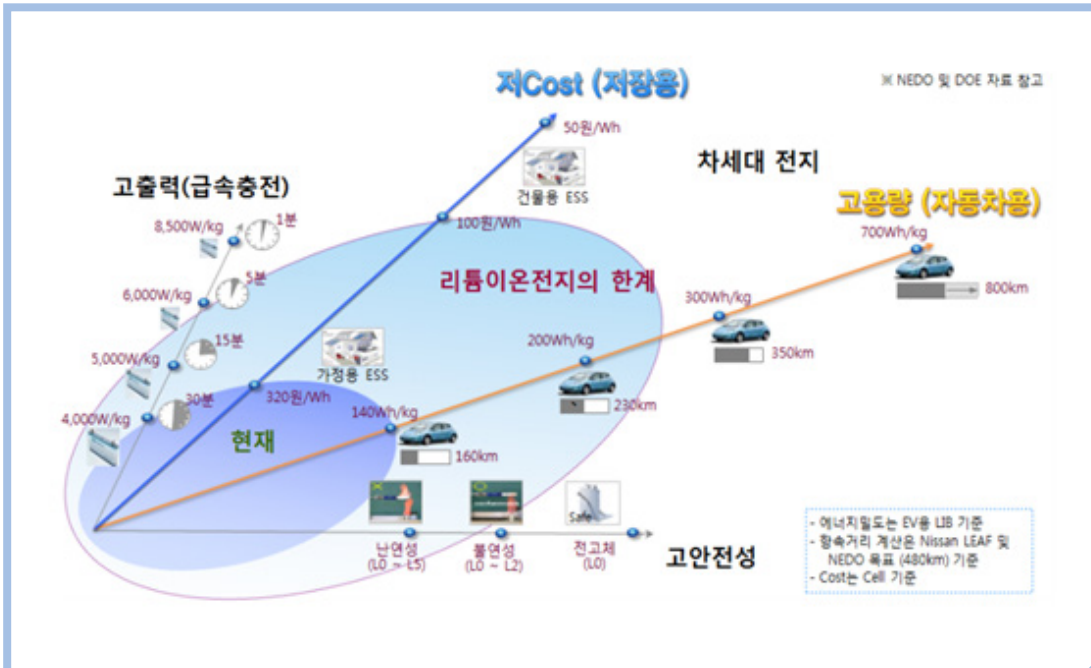


그림 7. 현재 리튬이차전지 한계(출처: 정훈기, 초고용량 차세대 이차전지 연구동향에서 발췌⁶⁾)

1.4 리튬이차전지 전극소재

리튬이차전지는 크게 양극(cathode)과 음극(anode), 분리막(separator), 전해액(electrolytic solution), 집전체(current collector) 등으로 구성되어 있다<그림 8>.⁷⁾

리튬이차전지의 양극소재로는 일반적으로 리튬이온의 가역적 삽입과 탈리(elimination)가 가능한 전이금속산화물을 사용하며, 전기 화학적 삽입 및 탈리 과정으로 전류가 발생되는 동안 전극의 구조가 안정하게 유지되어야 한다. 일반적으로 양극소재로 LiCoO_2 가 사용되고, 그 외에 사용되는 소재로는 전이 금속 산화물의 LiMO_2 (층상 구조)와 LiM_2O_4 (스피넬 구조), 전이금속 다중산 화합물의 LiMPO_4 (올리빈 구조) 등이 있다<그

림 9).⁸⁾ 리튬이차전지의 음극은 음극소재와 바인더, 도전재로 구성되어 있으며 음극소재로는 일반적으로 탄소계 소재가 사용된다. 충전 시 양극에서 탈리된 리튬이온이 음극에 삽입되며, 방전 시에는 리튬이온을 탈리하여 전기화학적 반응을 형성시킨다.

분리막은 다공성 필름으로 양극과 음극을 분리하여 직접적 접촉에 의한 전기적 단락 방지 기능을 해주며, 전해액 유지 및 이동 투과 통로를 제공한다. 따라서 전지 내에서 전지 성능과 안정성에 큰 영향을 주는 중요한 역할 중 하나다. 가장 많이 사용되고 있는 분리막으로는 폴리올레핀(polyolefin)계의 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 등이 있으며,^{9,10)} 미세 다공성 고분자막으로 높은 화학적 안정성과 기계적 강도를 나타내며, 저렴한 장점을 가진다. 전지의 전기적 단락 시, 상용화된 분리막은 전지의 내부 단락으로 인한 온도 상승을 완화하여 전지의 안정성을 높여준다.¹¹⁾

전해질은 리튬이온의 이동 매체로서 이온 전달을 용이하게 도와준다. 리튬염, 유기용매 및 기타 첨가제로 구성되어 있으며, 이온전도성이면서 리튬과는 화학적으로 반응이 없어야 한다. 또한 전해질은 전극의 활물질ⁱ⁾ 미세 기공 내부까지 침투하여 리튬이온을 공급하고 전달하는 역할을 한다. 따라서 양 전극 사이에서 높은 이온 전달을 얻기 위한 최적의 전해질을 선택하는 것이 중요하다. 전해질로 유기계 용매를 사용할 경우 리튬이온 이차전지라고 하며, 고분자 전해질에 전해질을 함침하여 사용하는 경우 리튬이온 폴리머전지라고 한다.

i) 전지가 방전할 때 화학적으로 반응하여 전기에너지를 생산하는 물질

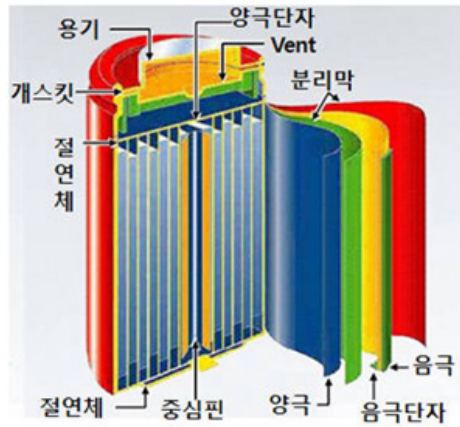


그림 8. 리튬이차전지 구조(방종민, 삼성방재연구소 정간물에서 발췌⁷⁾)

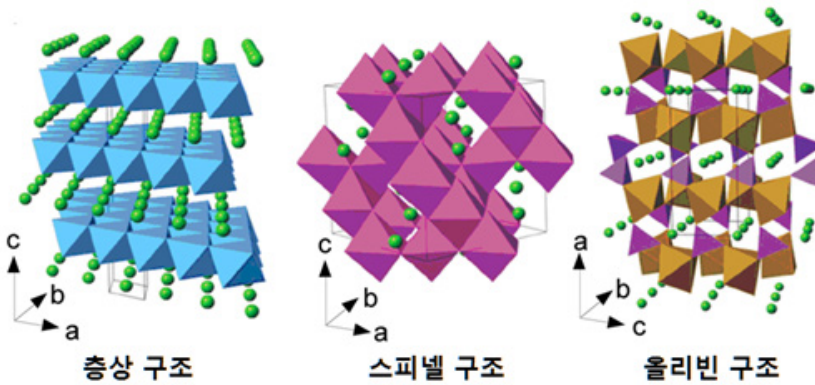


그림 9. 리튬이차전지 양극소재 결정구조(Julien et al., 2014, Inorganics에서 발췌⁸⁾)

이차전지 초기 음극소재로 리튬이 사용되었는데, 초기 리튬이차전지는 높은 용량을 나타내지만 충·방전 시 리튬 금속이 석출되어 전지 내부의 단락을 초래하는 문제를 보였다.¹²⁻¹⁴⁾ 또한 리튬 금속은 수분과 큰 반응성을 보이기 때문에 취급 과정 시 주의해야 하는 단점을 가진다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 새로운 음극소재 연구가 진행되었는데, 그 중 탄소계 소재로 많은 연구가 진행되었다. 현재까지도 일반적으로 사용되고 있는 음극소재는 탄소계 소재로 372 mAh/g의 이론 용량을 나타낸다.¹⁵⁾ 그러나 흑연은 그 구조적으로 탄소원자 여섯 개 사이에 최대 하나의 리튬이온만이 삽입이 가능하다(LixC6). 즉 고용량이 요구되는 미래형 중대형 셀에 적용하는 데에는 한계가 있다. 따라서 고성능 이차 전지의 음극소재로서의 적용을 위해서는 안전성과 가역성은 뛰어나지만 에너지 및 출력밀도가 낮은 한계점을 가지는 흑연 음극소재를 대체하기 위한 소재의 개발이 필요하다.

탄소계 소재를 대체하기 위해 보다 우수한 이론 용량을 나타내는 실리콘(4,200 mAh/g)이나 주석(790 mAh/g) 등을 기반으로 한 비탄소계 음극소재 개발 연구가 진행되고 있다. <그림 10>은 대표적으로 연구되고 있는 음극소재들의 전위와 방전 용량밀도의 관계를 보이고 있다.¹⁾ 탄소계 소재 개발은 전해액과의 반응성 억제, 합금과의 복합화기술에 의한 에너지밀도 향상 등을 목표로 하고 있다. 또한 4,000 Wh/kg의 에너지밀도를 실현할 수 있는 실리콘계, 주석계 등의 합금계 재료는 추가적인 장수명화와 신뢰성 및 열적 안전성 향상을 목표로 개발되고 있다. 음극소재가 큰 용량을 갖기 위한 조건으로는 보다 낮은 전위를 갖는 소재를 사용하여 전지의 출력 밀도와 에너지 밀도를 증가 시키는 방법이 있다. <그림 10>의 상평형도를 보면 리튬이 실리콘에 삽입됨에 따라 실리콘 원자 하나당 4.4개의 리튬 이온과 반응하여 합금상을 형성함으로써 4,200 mAh/g이라는 높은 이론용량을 가지는데 이는 현재 상용화된 흑연계 음극소재보다 용량이 10배 이상 높으며 또한 흑연을 제외한 다른 소재들보다 작동전압이 낮다(0.4 V vs. Li+/Li)는 장점이 있다. 그러나 실리콘계 음극소재는 <그림 11>과 같이 리튬이온이 실리콘과 합금을 형성하는 과정에서 발생하는 300% 이상의 부피 팽창에 의해 활물질의 파쇄(pulverization)가 일어나게 되고 이때 부가적으로 형성되는 새로운 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 막이나 전기적으로 단락된 부분들로 인해 저항이 증가하여 급격한 용량감소가 발생하고 전기전도도가 낮아져 전극 수명 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.¹⁶⁾

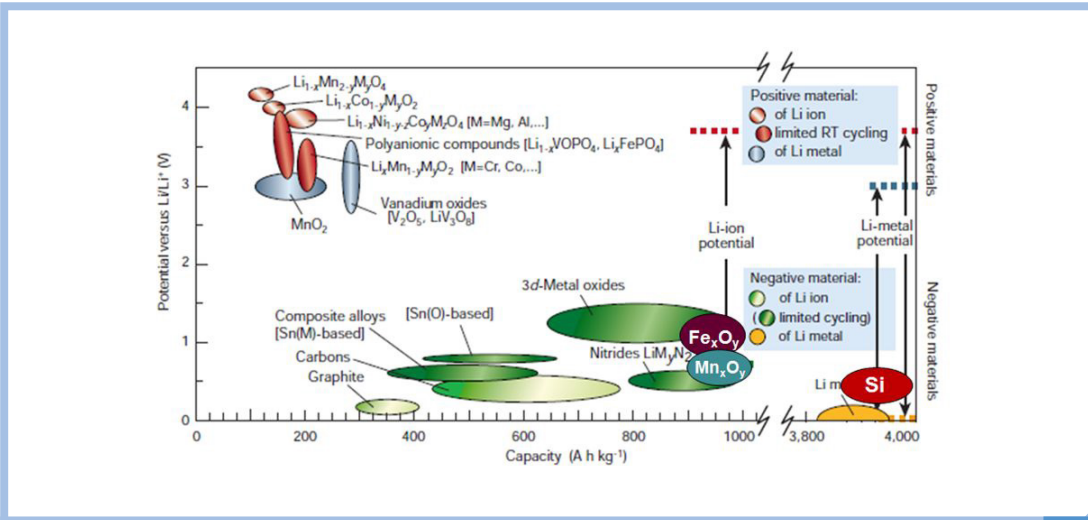


그림 10. 리튬이차전지 음극소재의 기술 맵(Tarascon et al., 2001, Nature에서 발췌¹⁾)

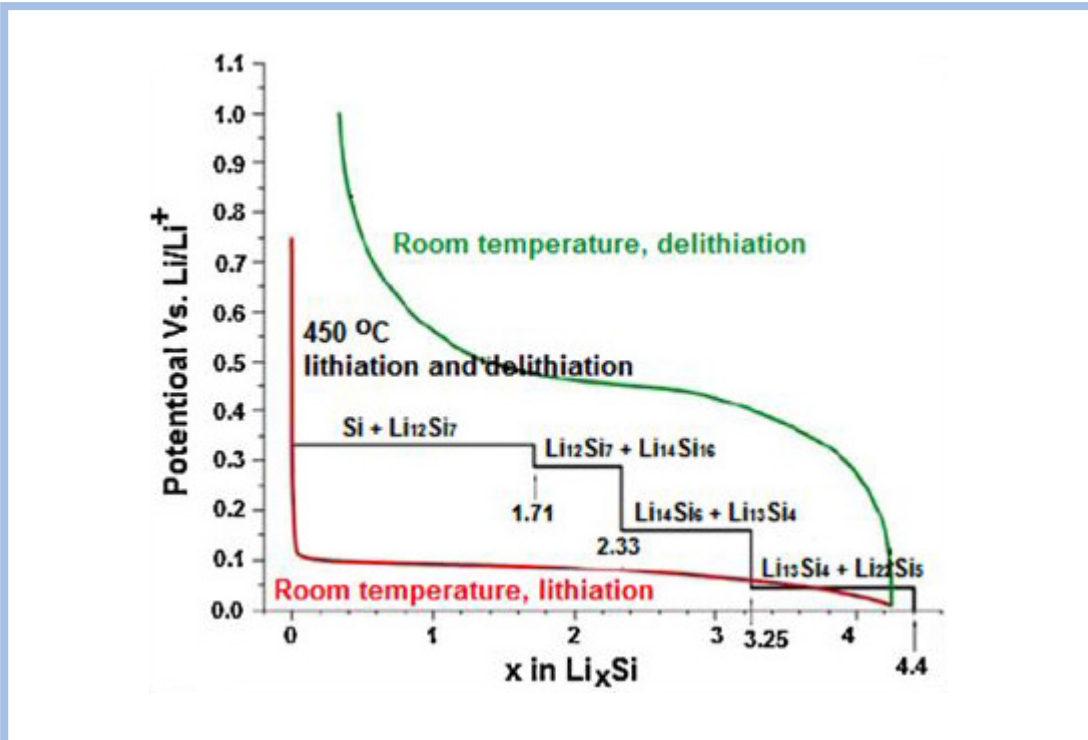


그림 11. Li-Sn 및 Li-Si 시스템의 평형 적정 곡선(김재경, 동아대학교 논문에서 발췌¹⁶⁾)

실리콘 계열에서 Sanyo사는 충·방전시 리튬과 반응에 따른 실리콘 소재의 큰 부피 변화를 완화하는 방법으로 전극 형태를 제어하였으며, 부피 변화를 완충할 수 있는 기동 상 구조의 실리콘계 물질을 전극으로 활용하는 방법을 생각해냈다. 또한 최근에는 micro-porous, 나노 파이버, 튜브 등의 여러 형태를 갖는 실리콘계 물질 연구들이 활발하게 진행되고 있다.¹⁷⁾ 주석 계열은 Sony사에서 2005년 Sn-Co를 합금화하고 탄소와 복합 전극을 적용한 전지를 발표하였으며, 티타늄계 산화물 중 LTO는 열적으로 안전하고 고입출력이 가능한 중대형 전지의 음극소재로 Toshiba사, Altair Nano사에서 상품화를 하고 있지만, 낮은 에너지 밀도와 비싼 비용의 단점을 극복하지 못하고 있다.¹⁸⁾ 그 외 NTT, Panasonic은 질화물 음극으로 전위 범위는 0.1~1.4 V이다.¹⁹⁾

1.5 차세대 리튬이차전지 음극소재 개발 필요성

고유가 및 기후 협약 등의 에너지/환경 이슈로 인해 전기 자동차, 대규모 전력 저장 등의 고용량 이차 전지 시장은 더욱 커질 것으로 예상되고 있다. 그러나 앞에서 언급했듯이 흑연을 음극 소재로 채용한 기존 리튬 이온 전지는 고용량화에 대한 기술적 한계가 있어, 흑연 대비 이론 용량이 10배가 넘는 차세대 실리콘 음극소재의 개발을 위해 연구가 활발하게 진행되고 있다. 실리콘은 전기 자동차의 주행 거리 연장, 모바일 ICT 디바이스의 사용시간 확대, 대규모 전력 저장 등 리튬이차전지 고용량화를 위한 핵심적인 원 소재이다. 현재 차세대 리튬 이온 전지용 실리콘 음극 소재연구는 실리콘 소재의 기술적 문제점인 부피 팽창에 의한 수명 특성 열화 해결을 위해 집중되고 있다. 국내에서는 산업통상자원부, 미래창조과학부 등의 지원으로 실리콘계 음극 소재 개발 연구가 일진 전기, MK 전자, 애경 유화, 포스코캠텍, 대주전자 등 주요 개발 업체에 의해 진행되고 있다. 리튬 이온 전지 시장 점유율 1위인 우리나라는 양극, 분리막, 전해질 등 다른 핵심 소재와 달리 흑연계 음극 소재는 거의 100% 수입에 의존하고 있는 상태로, 흑연계 소재의 주산지 중국 제품 대비 가격 경쟁력이 낮고, 일본 흑연계 소재 대비 기술적 경쟁력이 떨어지고 있어 실리콘계 음극 소재 양산 시 그 소비가 가장 많을 것으로 예상된다. 차세대 고용량 실리콘계 리튬이차전지 음극소재의 개발을 위해서는 고순도 실리콘 분말의 가격 경쟁력을 확보하고, 동시에 실리콘계 음극 소재의 기술 경쟁력 확보가 시급하다.

02 차세대 리튬이차전지 음극소재

현재 리튬이차전지 음극소재로 사용하고 있는 탄소계 음극소재는 짧은 시간 안에 쿨롱 효율ⁱⁱ⁾ 99.9%까지 도달할 수 있지만, 전기 용량의 한계를 가지고 있다. 따라서 약 10배 이상의 전기 용량을 나타내는 실리콘계 음극소재가 이러한 한계를 극복하기 위한 유망한 음극소재로 관심 받고 있다. 그러나 실리콘은 리튬이온 이차전지의 충·방전 시 발생하는 큰 부피 변화로 인해 전극의 균열이 일어나고, 리튬이온과 전해액의 분해 반응에 의해 실리콘 표면에 연속적으로 불안정한 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI)이 형성되어 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 전기 용량이 감소하는 문제점이 있다¹. 이러한 문제점 해결을 위해 여러 연구자들이 나노 실리콘^{20,21)}과 나노 와이어 실리콘,^{22,23)} 나노 튜브 실리콘,²⁴⁾ 할로우 실리콘,²⁵⁾ nanoporous 실리콘²⁶⁾ 등 다양한 나노 크기의 실리콘을 이용한 연구를 활발히 진행하고 있다. 그러나 나노 크기의 실리콘 제조는 비싼 비용과 번거로운 공정을 동반하고, 불안정한 SEI에 의해 여전히 전지 성능을 저하시키는 것으로 보여 실리콘 표면과 전해액이 직접적으로 접촉되지 않고, 큰 부피 팽창을 수용할 수 있는 실리콘-탄소 복합체를 제조하여 고효율 리튬이차전지 음극소재의 개발을 위한 연구가 진행되고 있다.

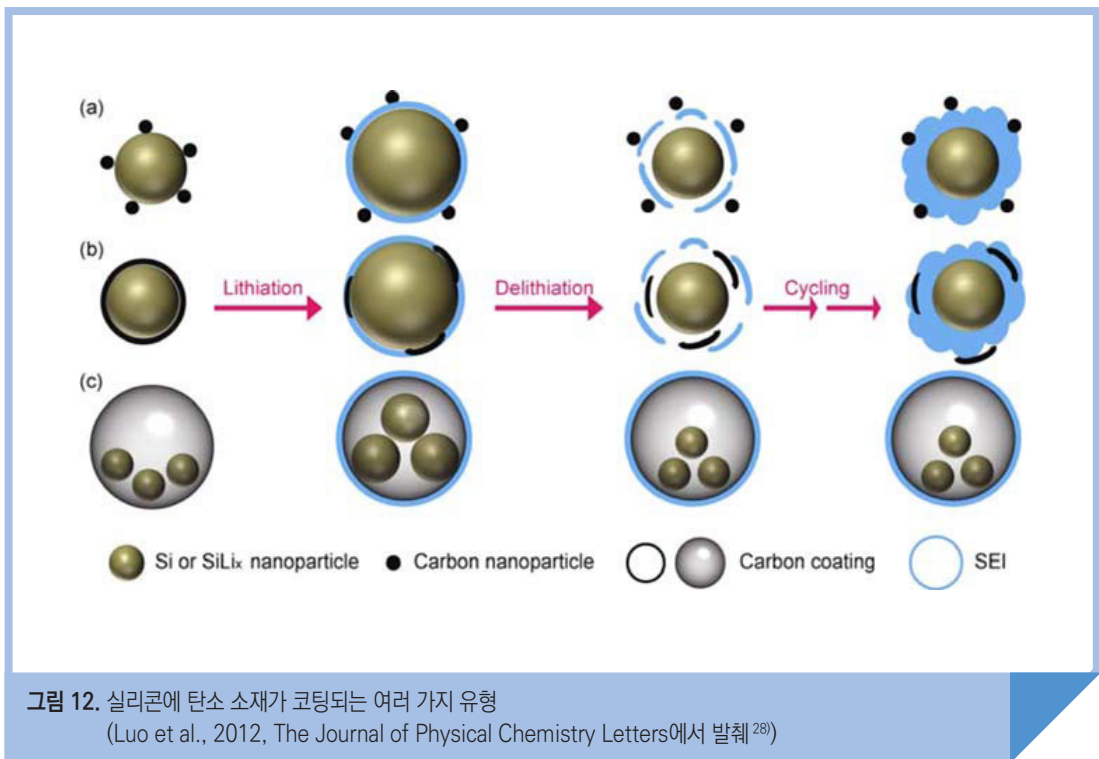
2.1 상용 실리콘을 이용한 음극소재

a) 실리콘-탄소 음극소재

실리콘 표면과 전해액이 직접적으로 접촉되지 않고, 큰 부피 팽창을 수용할 수 있는 실리콘-탄소 복합체의 연구사례를 <그림 12>에 나타내었다. <그림 12> (a)와 (b)는 실리콘 표면에 탄소 나노입자를 코팅하였는데 이 경우 실리콘의 부피 팽창에 의해 코팅에 깨지면서 전해액이 실리콘 표면에 노출되어 불안정한 SEI가 생성되고 그로인해 전지 성능이 낮아지는 것을 보여준다.²⁷⁾ <그림 12> (c)는 yolk-shell 디자인을 이용하여

ii) 충전식 배터리에서 전지를 충전할 때 필요한 전력과 방전시킬 때 필요한 전력의 비율

상용 실리콘 나노입자에 카본을 코팅함으로써 실리콘 표면과 전해액이 직접적으로 접촉되는 문제점을 보완하는 기술을 나타내었다.²⁸⁾ 이는 yolk-shell 디자인내부에 공극이 존재하는 탄소소재로 실리콘과 복합화하면 실리콘 부피 팽창을 수용할 수 있고 SEI 생성이 방지되는 것이다. 제조된 복합체의 형상을 보면 전체적으로 균일하게 탄소가 코팅되어있으며, 복합체 내에 빈공간을 확인할 수 있다<그림 13>.



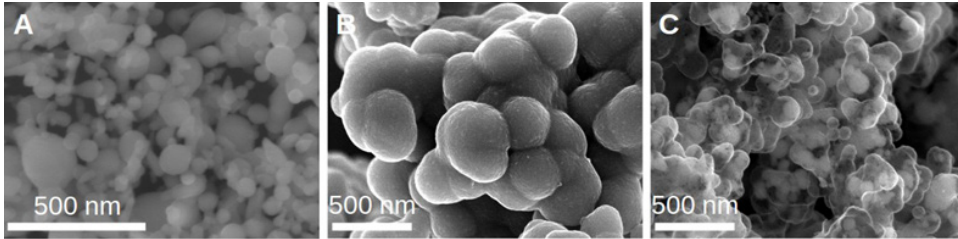


그림 13. 실리콘 나노입자(a), 실리콘-실리카-탄소 복합체(b), 실리콘-탄소 복합체(c)의 형상 (Liu et al, 2012, Nano Letters에서 발췌²⁷⁾)

〈그림 14〉는 Yolk-shell 디자인 실리콘-탄소 복합체의 리튬이차전지 특성평가결과 초기용량은 약 2,800 mAh/g을 나타내며 1,000사이클 이후 1,500 mAh/g으로 높은 용량값이 유지되는 것을 보여준다. 이 결과에서 yolk-shell 구조의 실리콘-탄소 복합체는 실리콘과 전해액의 직접적인 접촉을 줄여 SEI 층의 형성을 방지하는 중요한 역할을 한 것으로 보인다.

위와 같은 yolk-shell 구조 실리콘-탄소 복합체는 우수한 이차전지 특성을 나타내었으나 제조과정 중 불산(hydrofluoric acid)과 같은 유독성 물질을 사용함으로 인해 환경오염을 일으키는 문제가 있다. 특히, yolk-shell 구조 실리콘-탄소 복합체를 제조하기 위해서는 많은 반응 단계와 복잡한 제조 공정이 요구되어 대량 생산을 위한 규모 확대(scale-up)에 어려움이 발생할 것으로 보인다. 또한, 실리콘 나노분말(\$2,000/kg)의 가격이 매우 높아 제조비용 상승으로 상용화시 가격경쟁력이 낮은 단점이 있다.

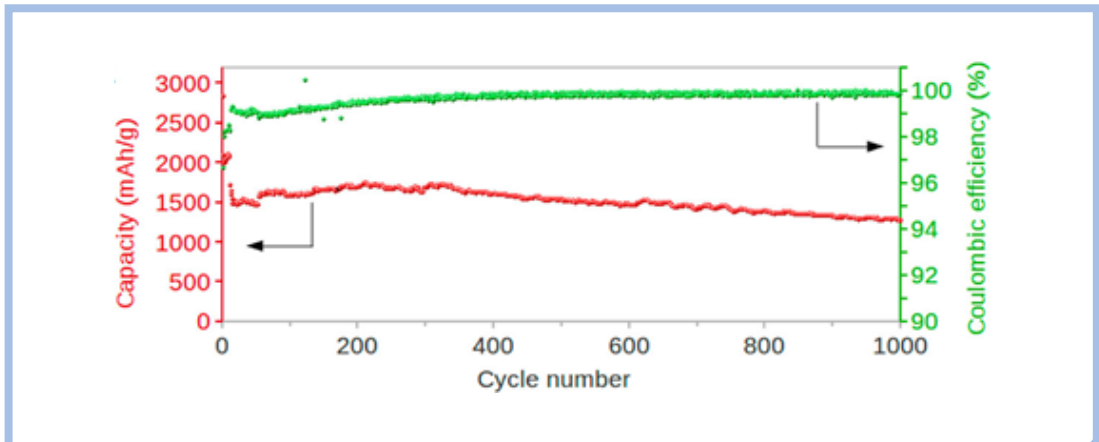


그림 14. 실리콘-탄소 복합체의 충방전 특성평가 및 쿨롱효율(Liu et al, 2012, Nano Letters에서 발췌²⁷⁾)

b) 실리콘-그래핀 음극소재

실리콘 표면에 단순 탄소 코팅을 대신할 수 있는 물질로서 그래핀이 최근 각광을 받고 있다. 꿈의 소재로 불리는 그래핀은 탄소의 강한 1.5 중 결합으로 전자를 공유하기 때문에 높은 전기 전도성을 나타내고, 구조가 간단하다. 또한 굽혀지거나 접는 것이 가능하기 때문에 휘어지는 디스플레이로서 발전 가능성이 높아 많은 연구에서 관심을 두고 있다.

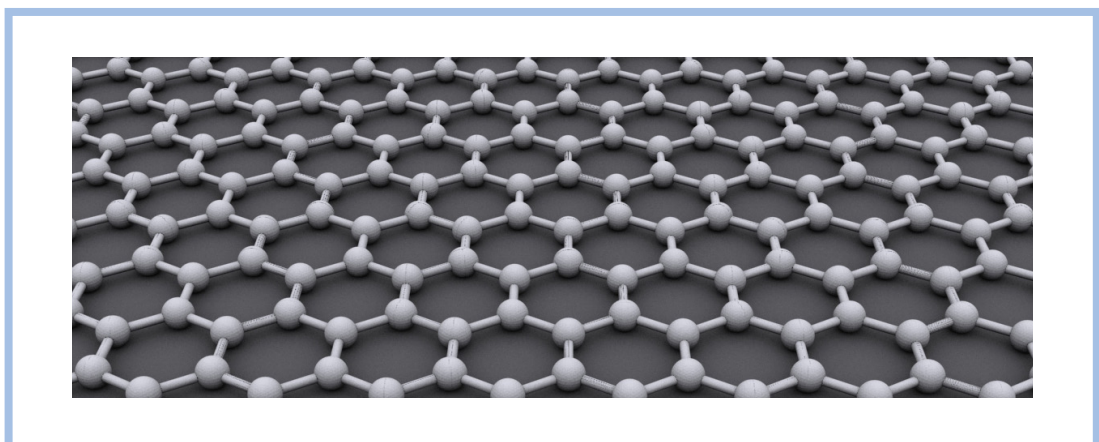


그림 15. 그래핀 그림(출처: 위키백과)

Luo 연구팀(Luo et al., 2012)은 실리콘 나노입자와 전해액의 직접적인 접촉을 막는 실리콘-그래핀 복합체를 제안하였다.²⁹⁾ 유연성을 갖는 그래핀과 실리콘이 복합화하여 실리콘 입자들의 부피 팽창을 수용할 수 있어 리튬이차전지 특성평가지 높은 용량을 나타내는 결과가 나타난 것이다<그림 16>.

Tang 연구팀(Tang et al., 2015)은 다공성 실리콘-그래핀 복합체를 제조하였다.³⁰⁾ 실리콘에 다공성 그래핀을 감싼 복합체 제조 후 음극소재로 사용하여 향상된 사이클 안정성을 제시하였다. <그림 17>은 실리콘-그래핀 복합체 제조공정을 나타낸다.

<그림 18> (a)에서 나타낸 바와 같이 제조된 다공성 실리콘-그래핀 복합체는 상호 연결된 기공을 갖는 3D 네트워크 구조로 많은 기공을 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 기공들은 리튬이온이 전극 물질에 접근할 수 있는 충분한 통로를 제공할 뿐 아니라 실리콘의 큰 부피 변화를 수용할 수 있는 공간을 제공이 가능해, 제조된 실리콘-그래핀 복합체의 초기용량은 1,600 mAh/g을 나타내고 100사이클 이후에도 약 1,000 mAh/g을 유지됨을 알 수 있다(<그림 18> (b)).

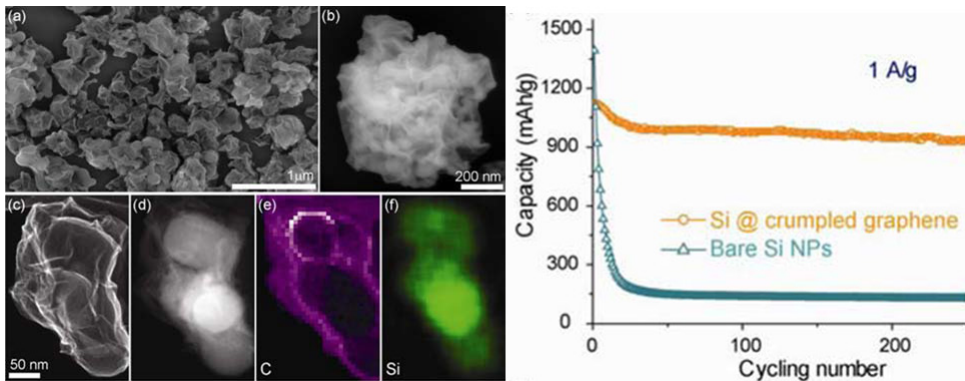


그림 16. 실리콘-그래핀 복합체의 형상 및 충·방전 특성평가 (Luo et al., 2012, Journal of Physical Chemistry Letters에서 발췌²⁹⁾)

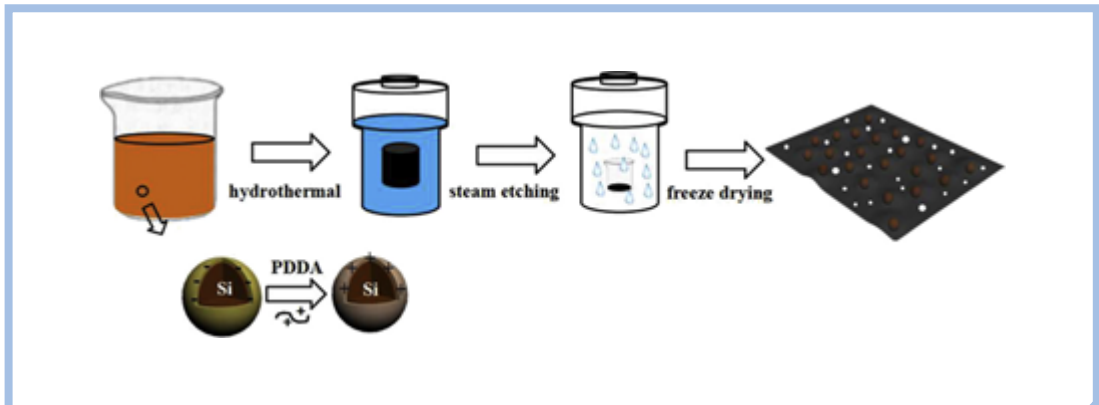


그림 17. 실리콘-그래핀 복합체 합성과정(Tang et al., 2015, Journal of Powder Sources에서 발취³⁰⁾)

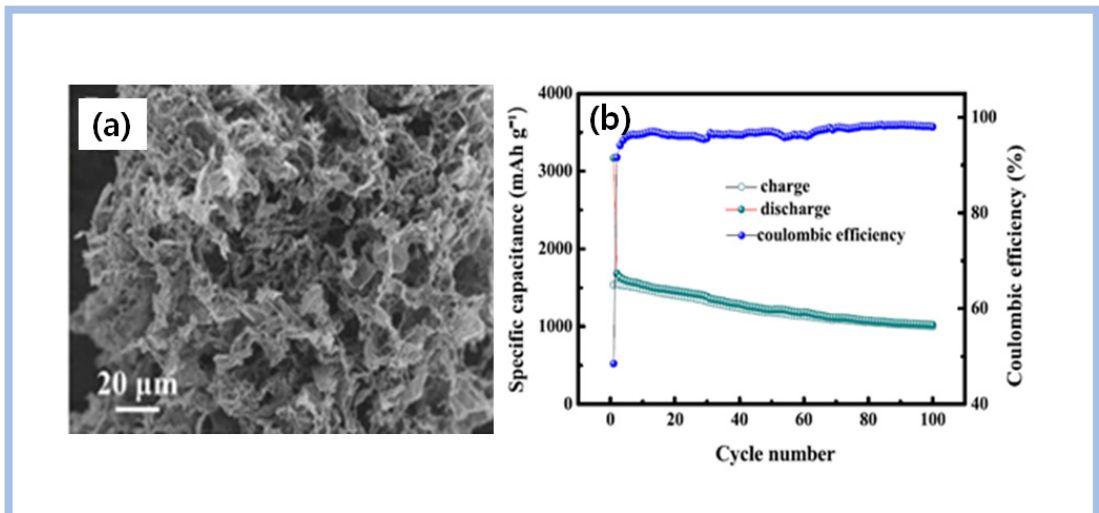


그림 18. 실리콘-그래핀 복합체의 (a) 형상 및 (b) 충·방전 용량 (Tang et al., 2015, Journal of Powder Sources에서 발취³⁰⁾)

이상과 같이 제시된 연구 결과들은 100nm 이하의 상용 실리콘 나노분말을 대상으로 개발된 기술로 실제 상용화 공정에 적용하기에는 실리콘 나노분말의 가격(\$2,000/kg)이 매우 높아 현실적으로 가격 경쟁력에서 떨어져 가격이 저렴한 실리콘 입자의 사용이 요구되고 있는 실정이다.

2.2 폐 실리콘을 이용한 음극소재

차세대 리튬이차전지용 실리콘 음극 소재는 실리콘 소재의 기술적 문제점인 부피 팽창에 의한 수명 특성 열화를 해결하기 위한 연구 개발뿐만 아니라 고순도 실리콘 분말의 가격 경쟁력 확보를 위한 연구가 필요하다. 이런 맥락에서 폐 실리콘을 이용한 음극소재 개발 연구는 리튬 이온 전지용 차세대 음극 소재의 가격 경쟁력 확보를 위한 초석이며, 리튬 이온 전지 시장 점유율 1위인 우리나라에서의 재활용된 실리콘 분말의 활용도는 매우 높을 것으로 판단된다.

태양전지 및 반도체 모듈용 실리콘 웨이퍼 제조 공정상 초고순도 실리콘 잉곳ⁱⁱⁱ⁾의 약 40%가 슬러지로 대량 발생되어 폐기되고 있는 실정이고, 국내 실리콘 산업의 활성화로 인한 실리콘 소비량 증가 및 그에 따른 슬러지 발생량도 동반 증가하고 있다(그림 19).³¹⁾

소중한 자원인 실리콘 슬러지의 순환활용 기술개발은 환경적인 측면뿐만 아니라 산업 및 경제적 측면에서도 반드시 필요한 것으로 이를 위해서는 실리콘의 회수 실증화 및 고부가가치 소재화 기술 개발이 요구된다. 이들 기술이 성공적으로 개발될 경우 산업재산권 확보 및 실리콘 슬러지로부터 회수된 실리콘 활용을 위한 종합기술의 개발 또한 가능하다. 아직까지 실리콘 슬러지로부터 고순도 실리콘 분말을 회수하여, 이를 원료로 실리콘-탄소계 복합체 음극 소재를 만드는 기술은 보고된 바가 없다. 기존 실리콘계 음극 소재인 Si/SiO_x 경우 일본 신에츠 사의 Si/SiO_x 계 소재가 kg당 \$200, 국내 일진전기 소재가 kg당 \$80으로 기존 흑연계 소재의 가격(\$20/kg)에 비해 저가화가 시급하나, 태양 전지 등의 실리콘 소재 수요 증가로 인해 가격 하락을 예측하기 어려운 형편이다. 이에 회수 실리콘 분말을 이용한 복합체 소재제조 기술은 가격적인 측면에서 매우 높은 경쟁력을 갖을 것으로 예상된다. 특히, 기존 Si계 음극 소재와 동등한 수준의 전지 특성이 확보되면 기술적·가격적 측면 모두 경쟁력 확보가 가능하다.

iii) 실리콘을 정제해 단결정으로 만든 것. 이것을 수백 μm분의 1로 잘라 표면을 거울처럼 연마한 것이 실리콘웨이퍼임

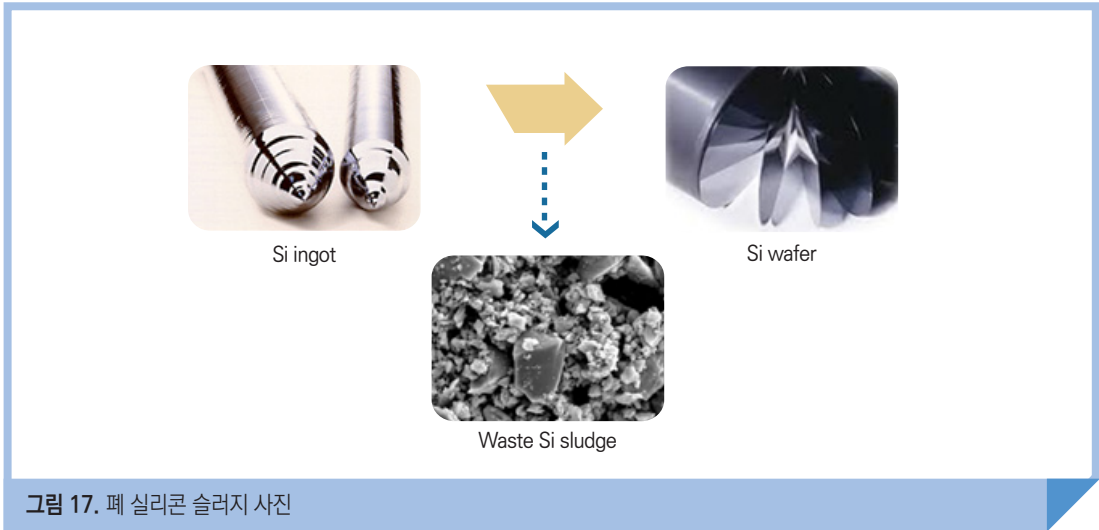


그림 17. 폐 실리콘 슬러지 사진

a) 실리콘 슬러지로부터 실리콘 회수

실리콘과 실리콘 카바이드(SiC)^{iv)}가 혼합된 폐 실리콘 슬러지로부터 실리콘 분말을 분리 회수하기 위해, 최근 두 분말이 물에 분산된 콜로이드상의 용액에 초음파를 가해 선택적으로 실리콘 입자들의 분리회수가 가능토록 한 새로운 기술이 개발되었다.³²⁾ 이 공정은 화학 약품의 투입이 전혀 없는 물리적인 처리 방법으로 유해한 폐수 및 폐가스가 발생하지 않는 새로운 친환경 첨단 기술이다. 또한, 에어로졸 공정^{v)}을 사용하여 실리콘과 탄소계 복합체를 제조하는 기술은 축적된 노하우를 바탕으로 세계 최초로 시도하는 새롭고 중요한 기술이다.

실리콘 슬러지에는 실리콘과 절삭재로 사용되는 실리콘 카바이드(SiC), 윤활제 역할의 글리콜 오일, wire saw로부터 유입되는 금속 불순물 등이 함께 포함되어 있다.³³⁾ 이러한 실리콘 슬러지에는 고순도 실리콘이 포함되어 있으나 실리콘 분리 및 회수에 대한 어려움으로 인해 현재 성공적으로 실리콘을 재활용한 사례는

iv) 석영모래와 석유코크스 또는 무연탄을 고온의 전기 저항로에 소결하여 제조, 다이아몬드와 보론 카바이드 다음의 모스경도(9.15~9.5)를 가진 제품으로써 열전도성과 전기 전도성 우수

v) 대기중에 떠도는 고체 또는 액체상의 미세한 입자들이 기체내에 분포되어 있는 상태를 에어로졸이라고 하고 이러한 상태의 입자들의 이동 및 성장을 나타내는 공정

보고된 바가 없다. 실리콘 슬러지로부터 실리콘을 재활용하기 위해 가장 먼저 절단 과정 중 발생한 실리콘과 실리콘 카바이드의 강한 결합으로부터 실리콘 분리와 금속 불순물을 제거하는 것이다. 실리콘과 실리콘 카바이드를 분리하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. Lin 연구팀(Lin et al., 2010)은³⁴⁾ 브롬계 비중액을 이용하여 실리콘과 실리콘 카바이드의 비중 차이를 이용해 실리콘을 회수하는 연구를 진행하여 약 70%의 실리콘 회수율을 나타냈다. 또한 Tsai 연구팀(Tsai et al., 2011)은³⁵⁾ sedimentation system을 이용하여 실리콘을 분리 하였는데, 순도 높은 실리콘을 회수 하였지만 회수율은 현저히 낮은 20% 미만으로 보고되었다. 그 외 Wang 연구팀(Wang et al., 2008)은³⁶⁾ high-gravity centrifugation 공정을, Wu 연구팀(Wu et al., 2009)은³⁷⁾ electrical sedimentation cell을 이용하였고, Shibata 연구팀(Shibata et al., 2006)은³⁸⁾ froth flotation 기술을 도입하여 분리 하는 실험을 진행하였다. 위와 같은 연구 결과를 분석해 보면 대부분 처리 과정이 복잡하고 인체에 유해한 물질을 사용하여 환경오염을 유발하는 단점을 가지고 있으며, 낮은 순도와 회수율로 인해 새로운 기술을 개발이 요구되고 있다.

최근 Jang 연구팀(Jang et al., 2013)은³⁹⁾ 실리콘 슬러지로부터 실리콘 정제, 실리콘-실리콘 카바이드 분리, 실리콘 회수 순으로 진행되는 공정을 개발하였다(그림 20). 실리콘 슬러지로부터 산처리와 초음파처리, 원심분리법을 이용하여 0.1-2 마이크론 크기를 갖는 실리콘을 회수한 것이다.³²⁾

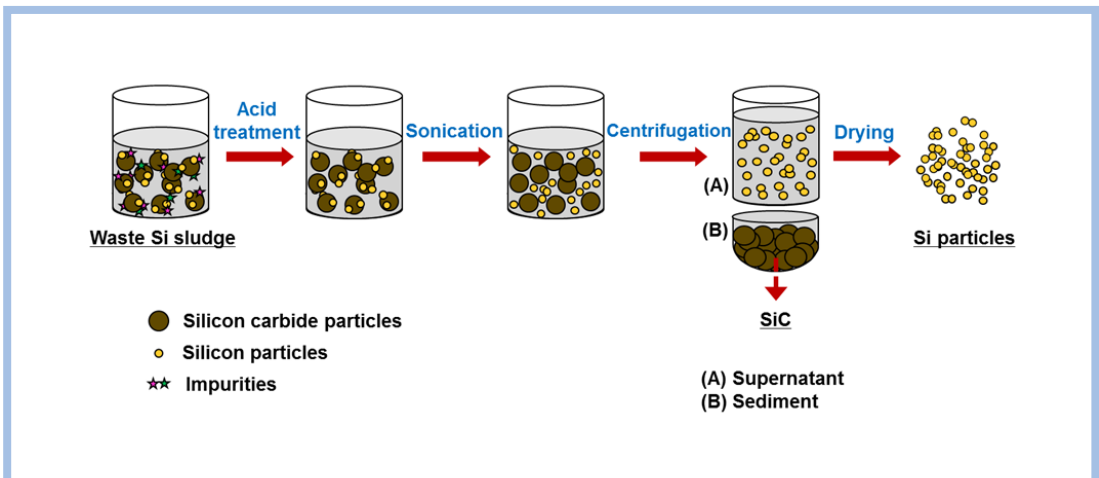


그림 20. 실리콘 슬러지로부터 고순도 실리콘 회수 과정 (Jang et al., 2013, Journal of Nanoscience and Nanotechnology에서 발췌³⁹⁾)

〈그림 21〉은 초음파 및 원심분리 처리 최적 조건에서 회수된 실리콘 분말과 남겨진 슬러지의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 및 XRD(X-ray Diffraction) 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과 회수된 분말의 평균 입자 크기는 약 1 μm 로 주성분이 실리콘이며 미량의 실리콘 카바이드가 존재하고 있음을 보여주었다.

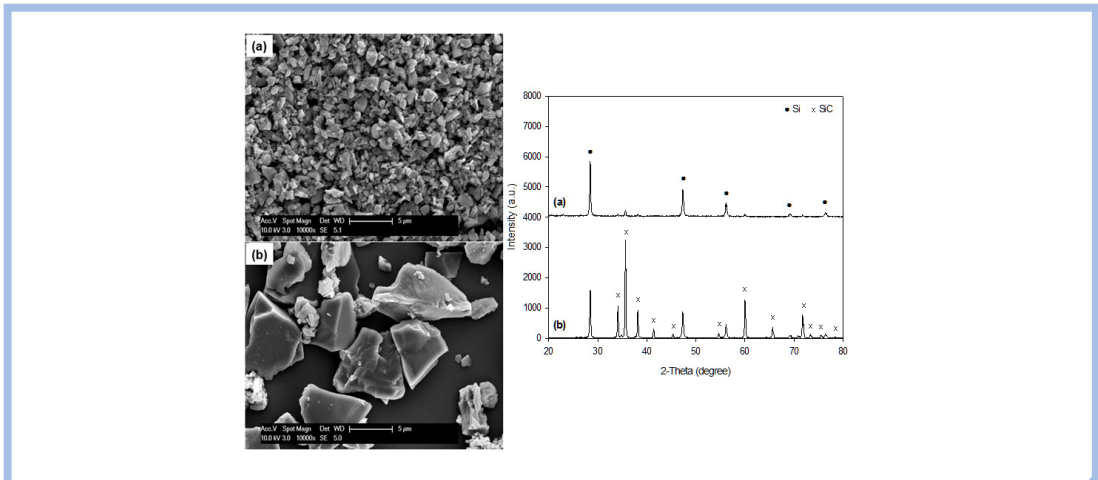


그림 21. 초음파 처리 및 원심분리에 의해 회수된 실리콘 분말(a)과 잔류 슬러지(b)의 SEM 사진과 XRD 결과 (Jang et al., 2013, Journal of Nanoscience and Nanotechnology에서 발췌³⁹⁾)

b) 실리콘-그래핀 음극소재

실리콘 입자의 충·방전시 발생하는 부피 팽창 문제점을 해결하기 위해 실리콘 입자 표면을 탄소계 물질 등과 결합하여 복합체를 제조하는 기술이 세계적으로 주목을 받고 있다. 또한 실리콘 슬러지에서 회수한 고순도 실리콘 입자를 사용하여 복합체 제조시 리튬 이온 전지용 차세대 음극 소재의 가격 경쟁력을 높일 수 있다.

① 회수된 실리콘으로부터 실리콘-그래핀 제조³⁹⁾

실리콘 슬러지로부터 정제 과정을 거쳐 회수된 실리콘 입자들과 소량의 그래핀 산화물을 함께 에어로졸 공정에 적용한 실리콘-그래핀 복합체의 제조방법을 〈그림 22〉에 나타내었다. 제조한 실리콘-그래핀 복합체는 약 1 μm 에서 최대 5 μm 의 사이즈로 제조되었으며, 실리콘 입자에 그래핀이 싸여진 것을 확인할 수 있었고, 싸여진 그래핀은 모세관 압축에 의해 많이 주름지고 구겨진 형태인 것을 살펴 볼 수 있다〈그림 23〉. 제조된 실리콘-그래핀 복합체의 전기 화학 특성 및 전지성능 평가 결과 실리콘-그래핀 복합체의 용량과 그래핀을

감싸지 않은 실리콘의 용량(약 1,000 mAh/g)을 비교 하였을 때, 실리콘-그래핀 복합체가 더 큰 용량을 나타내며 그래핀을 감싸지 않은 실리콘 보다 전지 성능을 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

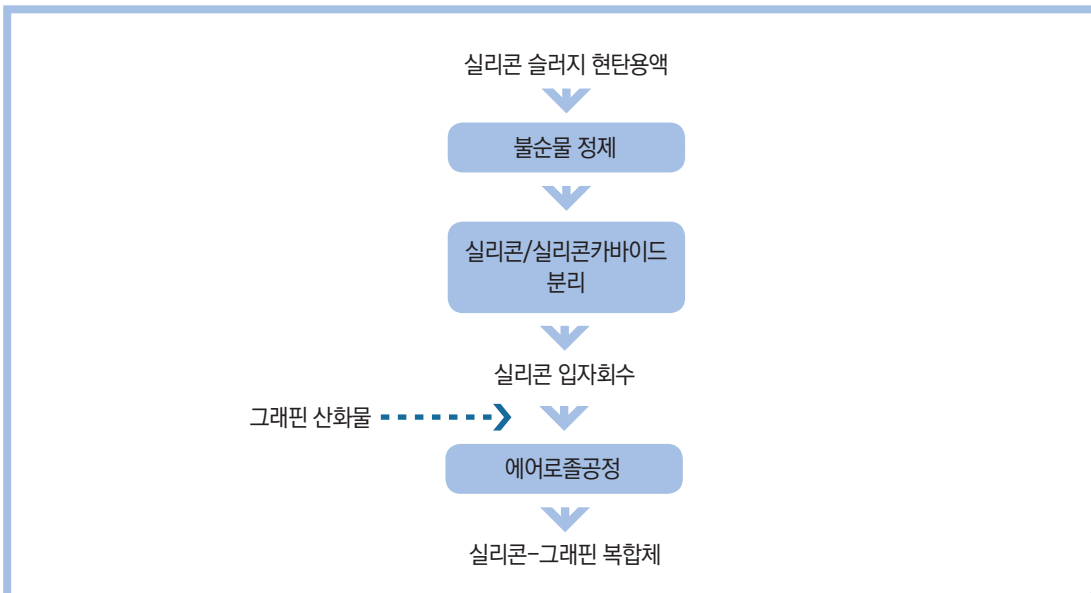


그림 22. 회수된 실리콘으로부터 실리콘-그래핀 복합체 제조 공정흐름도

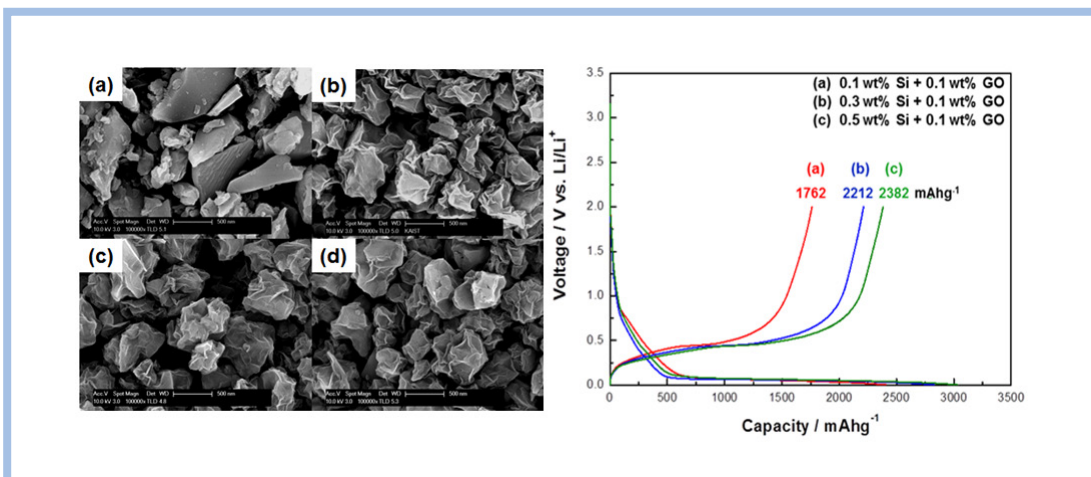
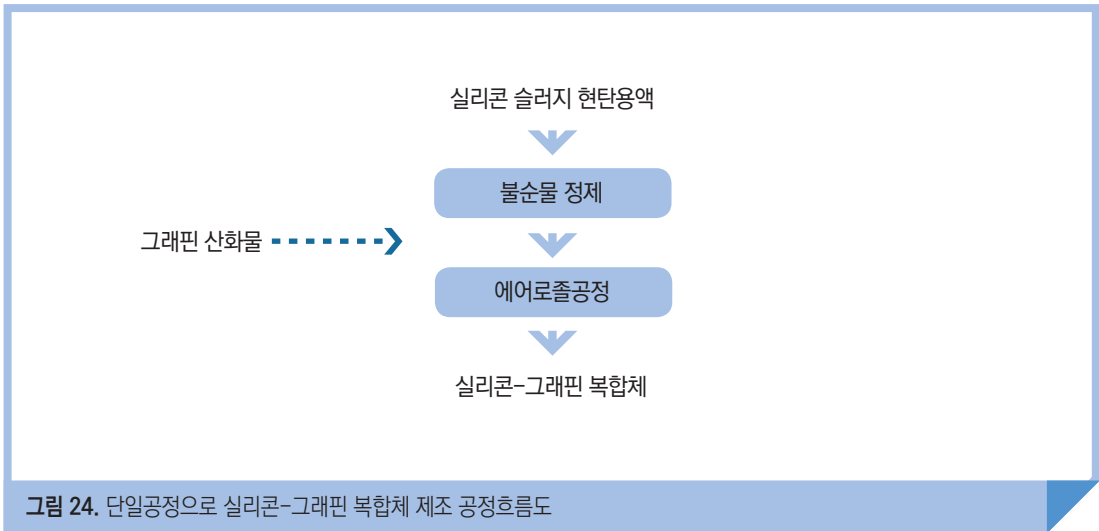


그림 23. 복합체 제조 전 실리콘 입자(a)와 다양한 실리콘 농도(0.1 wt% (b), 0.3 wt% (c), 0.5 wt% (d))에서 제조된 실리콘-그래핀 복합체의 형상 및 충·방전 시험 분석 결과(Jang et al., 2015, Scientific Reports에서 발췌³⁹⁾)

② 단일공정으로 실리콘-그래핀 제조⁴⁰⁾

나아가 정제된 실리콘 슬러지로부터 초음파 분무 건조 공정을 이용하여 실리콘 회수 및 실리콘-그래핀 복합체를 동시에 제조하는 단일 공정 기술을 소개하고자 한다(그림 24). 이 기술은 실리콘의 선택적인 분리 및 회수와 동시에 실리콘-그래핀 복합체를 단일 공정으로 제조할 수 있기 때문에 폐 실리콘 슬러지로부터 실리콘을 회수하는 공정을 간소화하여 공정비용을 낮출 수 있고, 대량 생산시 유리할 것으로 전망된다. 실리콘-그래핀 복합체를 제조하기 위해 실리콘/실리콘 카바이드 콜로이드 용액에 그래핀 산화물을 혼합한 뒤, 초음파 분무 건조기를 사용하는 방법이다.



〈그림 25〉에 그래핀 산화물 농도에 따라 제조된 실리콘-그래핀 복합체의 형상, 결정상, 평균크기를 나타내었다. 단일공정으로 제조된 실리콘-그래핀 복합체를 리튬이온 이차전지 음극소재로 응용하기 위한 전기화학적 특성 평가를 진행한 결과 그래핀 산화물 농도가 0.1, 0.2, 0.4 wt%일 때 초기 용량은 약 1800, 900, 650 mAh/g을 각각 나타내고 높은 유지율을 확인할 수 있었다(그림 26).

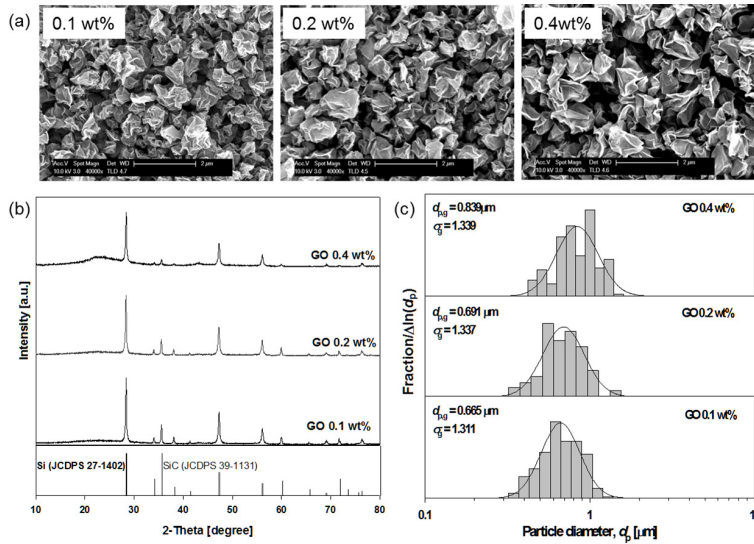


그림 25. 단일공정의 초음파 분무 건조 공정을 이용하여 GO 농도에 따라 제조한 실리콘-그래핀 복합체의 SEM과 XRD, PSA 분석 결과(Kim et al., 2016, Scientific Reports에서 발췌⁴⁰⁾)

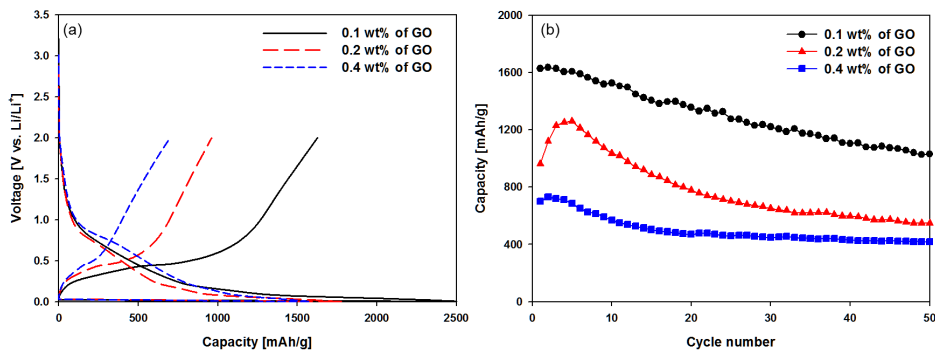


그림 26. 단일공정의 초음파 분무 건조 공정을 이용하여 GO 농도에 따라 제조한 실리콘-그래핀 복합체의 충방전 시험 (a), capacity retention (b) 분석 결과(출처: Kim et al., 2016, Scientific Reports에서 발췌⁴⁰⁾)

c) 실리콘-탄소-그래핀 음극소재⁴¹⁾

실리콘-그래핀 복합체의 초기 용량은 높은 편이나 단일공정으로 제조된 실리콘-그래핀 복합체는 일부 실리콘 입자들이 그래핀으로 완벽히 감싸지지 않아 장시간 사용시 높은 정전용량을 유지하기가 쉽지 않게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 실리콘 입자가 탄소물질로 이중으로 완벽히 감싸여진다면 실리콘 표면과 전해액이 직접적으로 접촉되지 않아 리튬이온 이차전지 응용시 우수한 고용량의 음극재로 사용이 가능할 것이다. 이에 실리콘-탄소 복합체를 제조하고, 제조된 실리콘-탄소 복합체를 그래핀 산화물과 혼합한 후에 에어로졸 공정을 통하여 그래핀 산화물이 실리콘-탄소 복합체를 감싸 결합시켜 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 제조하여 우수한 이차전지 음극소재제조 기술이 발표되었다(장희동 외, 2017, 10-2017-0018239특허). 이러한 공정으로 제조된 복합체는 실리콘 입자가 탄소소재로 이중으로 완전히 감싸진 구조로써 리튬이온 이차전지 특성평가시 전기전도도를 더욱더 증가시키고 큰 부피변화를 제어하여 충·방전 전기화학 특성을 향상시킬 것으로 기대된다.

에어로졸 공정으로 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 형상과 충·방전 효율을 <그림 27>에 나타내었다. 모든 실험조건에서 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 내부에는 여러 개의 실리콘-탄소 복합체가 존재하고 그래핀이 외부에서 실리콘-탄소 복합체들을 감싸 포도송이와 같은 형상을 나타내었다. 제조된 실리콘-탄소-그래핀 복합체를 리튬이온 이차전지 음극소재로 응용하기 위한 전기화학적 특성 평가결과 실리콘-탄소-그래핀 복합체 전극이 상용 실리콘에 비해 우수한 수명특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

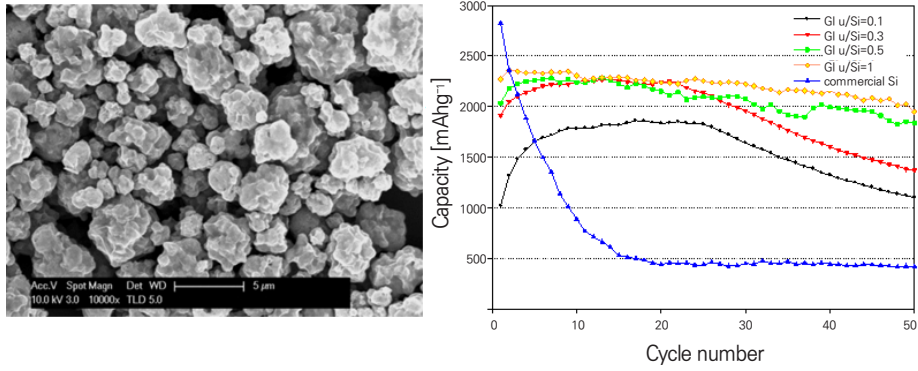


그림 27. 에어로졸공정을 이용하여 생성된 실리콘-탄소-그래핀 복합체의 형상 및 충·방전효율 (장희동 외, 2017, 10-2017-0018239특허에서 발췌⁴¹⁾)

d) 실리콘-고분자-그래핀 음극소재⁴²⁾

실리콘 입자는 리튬이차전지의 충·방전 시 약 3배 이상의 부피 팽창 및 수축이 일어나게 되면서 전극의 손상 문제가 발생할 수 있다. 따라서 실리콘-그래핀 복합체 제조시 실리콘과 그래핀 산화물 셀 사이에 공간을 확보하기 위해 약 60 nm 크기의 0.1 wt% 고분자인 PSL(Poly Styrene Latex)을 첨가하여 실리콘-고분자-그래핀 복합체를 제조 한 후, 열처리를 통하여 그래핀 산화물 환원과 함께 PSL을 제거해 실리콘과 그래핀 셀내에 빈공간을 갖는 실리콘-그래핀 복합체 제조기술이 개발되었다. 이에 대한 전기화학 평가 결과 실리콘-고분자-그래핀 복합체 소재가 PSL을 넣지 않은 실리콘-그래핀 복합체 대비 우수한 수명 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 특히, 초기 대비 100회 사이클에서 80% 수준의 용량을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다<그림 28>.

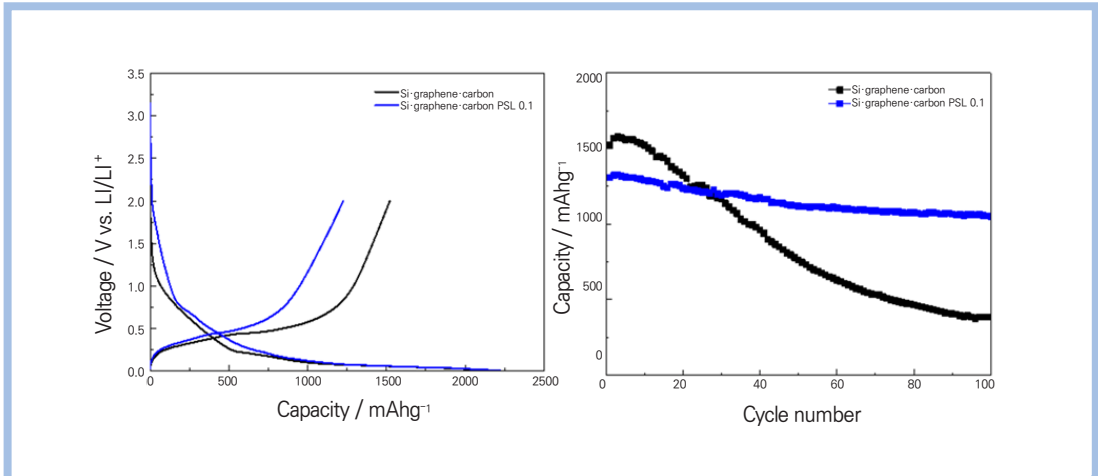


그림 28. 분자 PSL을 이용하여 합성한 실리콘-고분자-그래핀 복합체의 충방전 시험 분석 결과 (장희동 외, 2016, 10-1634723특허에서 발췌⁴²⁾)

03 맺음말

차세대 리튬이차전지의 음극소재인 실리콘계 음극재료를 상용화하기 위해서는 더 높은 충·방전 수명 및 효율 향상, 안정성 확보, 가격 경쟁력 확보 등을 위한 많은 연구가 필요하고, 기존의 리튬이차전지의 특성을 혁신적으로 뛰어넘는 새로운 리튬이차전지의 연구개발이 이루어져야 한다. 또한, 소형 이차전지뿐 아니라 전기 자동차, ESS 등을 위한 대형 이차전지의 경우도 현재에 비해 수배에 이르는 높은 에너지 밀도를 요구하고 있음을 고려해 볼 때 실리콘계 소재에 지속적인 연구개발은 점점 중요해지고 있다고 할 수 있겠다.

리튬이차전지 음극재료인 실리콘의 재료로 실리콘 나노분말 및 산화물 복합체들이 현재 사용되고 있지만 반도체 및 태양전지 웨이퍼 제조 공정에서 발생하는 미활용 유용자원인 실리콘 슬러지를 이용하여 음극재료 적용하는 상용화 기술이 개발 중에 있어 안정적 원료 확보 및 높은 가격경쟁력이 기대되고 있다. 게다가, 이 기술은 업사이클링(up-cycling) 자원순환기술로 환경과 에너지 두 마리 토끼를 잡을 수 있는 기술로 그 가



치가 매우 높다고 판단된다. 우리나라는 리튬이차전지 시장 점유율 1위로 재활용된 실리콘 분말을 이용한 고용량/고효율 음극소재 제조 기술의 상용화시 높은 가격경쟁력 확보가 가능하며 저용량 뿐만 아니라 고용량 리튬이차전지 세계시장의 점유가 가능할 것으로 예상된다.

저자 장희동

Hee Dong Jang

학력 히로시마대학교 화학공학 박사
서강대학교 화학공학 박사
서강대학교 화학공학 석사
서강대학교 화학공학 학사

경력 現) 한국지질자원연구원 책임연구원
現) 한국과학기술연합대학원 대학교 나노재료공학과 교수
現) 한국화학공학회 미립자공학부문위원회 위원장
前) 한국입자에어로졸학회 회장

참고문헌

1. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414, 359-367 (2001)
2. LG화학 공식블로그 (2010)
3. 김유탍, 이차전지 시장 동향 및 전망, 산업기술전문포털 (2016)
4. 2015 ICT Spot Issue, 정보통신기술진흥센터 (2015)
5. Global and china lithium battery anode materials industry report, 2016-2020, ResearchInChina (2016)
6. 정훈기, 초고용량 차세대 이차전지 연구동향
7. 방종민, 리튬이온배터리 사고 이슈지, 삼성방재연구소 정간물 (2008)
8. Julien, C. M., Mauger, A., Zaghbi, K. & Groult, H. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries, *Inorganics* 2(1), 132-154 (2014)
9. Sakaebe, H. & Matsumoto, H. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. commun.* 5, 594-598 (2003)
10. Mao, Z. & White, R. E. A model for the deliverable capacity of the TiS₂ electrode in a Li/TiS₂ cell. *J. Power Sources* 43, 181-191 (1993)
11. 조미경, 실리콘/탄소 고분산 복합체의 제조 및 리튬이차전지 음극소재로서의 응용, 동아대학교 (2012)
12. Reynolds, W. N. *The Physical properties of graphite*, New York: Elsevier (1968)
13. Pierson, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, New Jersey: Noyes Publications (1993)

14. Walker, P. L. Jr. Chemistry and Physics of carbon – A series of Advances, 5 (Deposition, Structure and properties of pyrolytic carbon), New York: Marcel Dekker (1969)
15. Zhang, F., Yang, X., Xie, Y., Yi, N., Huang, Y. & Chen, Y. Pyrolytic carbon-coated Si nanoparticles on elastic graphene framework as anode materials for high-performance lithium-ion batteries, Carbon 82, 161–167 (2015)
16. 김재경. 고성능 리튬이차전지 음극소재를 위한 그래핀-네트워크를 갖는 실리콘/탄소 복합체의 제조 및 전기화학적 특성연구, 동아대학교 (2014)
17. Li, H., Wang, Z., Chen, L. & Huang, X. Research on advanced materials for Li-ion batteries, Adv. Mater. 21, 4593–4607 (2009)
18. Tian, B. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries, Electrochim. Acta 55, 5453–5458 (2010)
19. Takeda, Y. Lithium secondary batteries using a lithium cobalt nitride, $\text{Li}_2.6\text{Co}_0.4\text{N}$, as the anode, Solid State Ion. 130, 61–69 (2000)
20. Szczech, J. R. & Jin, S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, Energy Environ Sci. 4, 56–72 (2011)
21. Kasavajjula, U., Wang, C. & Appleby, A. J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, J. Power Sources 163, 1003–1039 (2007)
22. Chan, C. K., Patel, R. N., O'Connell, M. J., Korgel, B. A. & Cui, Y. Solution grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes, ACS Nano 4, 1443–1450 (2010)
23. Cui, L. F., Yang, Y., Hsu, C. M. & Cui, Y. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries, Nano Lett. 9, 3370–3374 (2009)
24. Park, M. H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y. & Cho, J. Silicon nanotube battery anodes, Nano Lett. 9, 3844–3847 (2009)

25. Yao, Y., McDowell, M. T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N. A., Hu, L. B., Nix, W. D. & Cui, Y. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life, *Nano Lett.* 11, 2949–2954 (2011)
26. Bao, Z. H., Weatherspoon, M. R., Shian, S., Cai, Y., Graham, P. D., Allan, S. M., Ahmad, G., Dickerson, M. B., Church, B. C., Kang, Z., Abernathy III, H. W., Summers, C. J., Liu, M. & Sandhage, K. H. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas, *Nature*, 446, 172–175 (2007)
27. Yoshio, M., Wang, H. Y., Fukuda, K., Umeno, T., Dimov, N., Ogumi, Z. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material. *J. Electrochem. Soc.* 149, A1598–A1603 (2002)
28. Liu, N., Wu, H., McDowell, M. T., Yao, Y., Wang, C. & Cui, Y., A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Lett.* 6, 3315–3321 (2012)
29. Luo, J., Luo, J., Zhao, X., Wu, J., Jang, H. D., Kung, H. H. & Huang, J. Crumpled graphene-encapsulated Si nanoparticles for lithium ion battery anodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1824–1829 (2012)
30. Tang H., Zhang, J., Zhang, Y. J., Xiong, Q. Q., Tong, Y. Y., Li, Y., Wang, X. L., Gu, C. D. & Tu, J. P. Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite, *J. Power Sources* 286, 431–437 (2015)
31. Woditsch, P. & Koch, W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry, *Solar energy materials and solar cells*, 72, 11–16 (2002)
32. Jang, H. D., Kim, H., Kil, D. S. & Chang, H. A novel recovery of silicon nanoparticles from a waste silicon sludge, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 2334–2338 (2013)



33. Markvart, T. Solar Electricity, New York: John Wiley and Sons, Inc. (2000)
34. Lin, Y. C. & Tai, C. Y. Recovery of silicon powder from kerfs loss slurry using phase-transfer separation method, Sep. Purif. Technol. 74, 170-177 (2010)
35. Tsai, T. H. Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste, Sep. Purif. Technol. 78, 16-20 (2011)
36. Wang, T. Y., Lin, Y. C., Tai, C. Y., Sivakumar, R., Rai, D. K. & Lan, C. W. A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications, J. Cryst. Growth. 310, 3403-3406 (2008)
37. Wu, Y. F. & Chen, Y. M. Separation of silicon and silicon carbide using an electrical field, Sep. Purif. Technol. 68, 70-74 (2009)
38. Shibata, J., Murayama, N. and Nagae, K. Flotation separation of SiC from wastes in the silicon wafer slicing process, Kagaku Kogaku Ronbun. 32, 93-98 (2006)
39. Jang, H. D., Kim, H., Chang, H., Kim, J., Roh, K. M., Choi, J., Cho, B., Park, E., Kim, H., Luo, J. & Huang, J. Aerosol-assisted extraction of silicon nanoparticles from wafer slicing waste for lithium ion batteries, Sci. Rep. 5 (9431), 1-5 (2015)
40. Kim, S. K., Kim, H., Chang, H., Cho, B. G., Huang, J., Yoo, H., Kim, H. & Jang, H. D. One-Step formation of silicon-graphene composites from silicon sludge waste and graphene oxide via aerosol process for lithium ion batteries, Sci. Rep. 6 (33688), 1-8 (2016)
41. 장희동, 장한권, 길대섭, 최지혁 & 김선경, 실리콘-탄소-그래핀 복합체 제조방법, 이에 따라 제조되는 복합체 및 이를 적용한 이차전지, 특허출원번호: 10-2017-0018239 (2017)
42. 장희동, 장한권, 최지혁 & 길대섭, 실리콘 슬러지로부터 실리콘-카본-그래핀 복합체의 제조 방법, 특허등록번호: 10-1634723 (2016)





 **융합연구정책센터**
Convergence Research Policy Center

(02792) 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5 (TEL) 02-958-4984