



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

**Synthesis and Characterization  
of Bismuth-based Materials  
for High Power & Energy Li/Na-ion Batteries**

고출력 고에너지 특성을 갖는 리튬 및 소듐 이차전지용  
비스무스계 음극소재의 개발 및 특성 연구

2019 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 민 건

# 국 문 초 록

## 고출력 고에너지 특성을 갖는 리튬 및 소듐 이차전지용 비스무스계 음극소재의 개발 및 특성 연구

김 민 건

서울대학교 대학원

화학생물공학부

전자기기의 고성능화 및 다양화로 인해 우수한 성능의 에너지 디바이스에 대한 요구가 점차적으로 증가함에 따라 리튬이차전지는 지난 십 수년 간 매우 중요한 에너지 저장 및 변환장치로서 연구 개발되어 왔다. 특히, 최근에는 에너지자원의 고갈, 환경 문제에 대한 인식이 높아짐에 따라, 내연기관을 대체할 수 있는 운송수단에 대한 필요성이 부각되었다. 최근 전기자동차의 개발기술이 성장하고 실제로 많은 전기자동차들이 양산되기 시작함에 따라 리튬이차전지는 내연기관을 대체하여 하이브리드 자동차(HEV), 나아가 전기모터로만 구동하는 전기자동차(EV)의 개발의 중심으로 자리잡고 있다. 그러나 아직까지 흑연을 바탕으로 하는 음극소재

의 가역용량의 한계로 복잡한 셀설계기술이 요구되며, 한편으로 고속충방전의 문제는 리튬이차전지로 구동되는 전기자동차의 해결해야 하는 핵심 쟁점 중 하나로 볼 수 있다. 특히, 내연기관의 연료충진 시 대기시간에 비해 리튬이온전지를 충전하는 데에는 훨씬 오랜 시간이 요구된다. 이로 인해 전기자동차 개발업체들은 충전소에서의 긴 대기시간을 해결해야하는 커다란 숙제를 안고 있다. 이를 해결하기 위해 더 높은 용량을 갖는 전지를 개발하고, 고속충방전이 가능한 음극소재를 개발하기 위하여 광범위한 연구들이 진행되고 있다. 특히, 실리콘(Si)과 같은 높은 용량을 갖는 물질을 적용하는데 높은 관심을 보이고 있다. 그러나 부피팽창 등에 의한 셀 성능 저하, 낮은 전도성 등이 문제로 제기되어 이를 해결하고자 입자의 크기를 나노크기 이하로 줄이고, 물질 내에서 리튬의 이동거리를 비약적으로 단축하기 위하여 1차원 나노튜브구조의 전극을 정렬한 전극을 개발하거나 표면에 유무기 재료와의 복합화를 통해 소재의 용량과 전지수명을 비약적으로 늘리고자 시도 중이다. 그러나 리튬이 물질 내부로 확산되면서 생기는 저항, 예를 들어, 물질의 낮은 리튬확산계수와 같이 물질 고유의 특성에 의한 성능 저하 등은 고출력 특성이 필요한 전기자동차 음극소재로의 한계를 보여준다. 비스무스는 실리콘, 흑연, 전이금속화합물 계열의 물질에 비해서 리튬확산계수가  $10^4$ - $10^6$  배 이상 크며, 3개의 리튬과

반응하여 386 mAh/g의 이론용량을 갖는다. 실리콘이나 다른 전이 금속화합물에 비해서 다소 낮은 비용량을 갖고 있으나, 체적용량은 3765 mAh/cm<sup>3</sup>으로 실리콘보다 높다. 제한된 공간에서 높은 에너지밀도와 고출력이 요구되는 전기자동차용에 다른 소재들에 비해 더 적합한 소재로 볼 수 있다.

이에 본 논문의 part 2에서는 유무기복합소재 중 하나인 금속유기골격체(Metal-Organic Frameworks)를 합성, 이를 열환원공정을 통해 탄소층이 복합화된 금속나노입자를 합성하였다. 특히, 비스무스계 금속유기골격체는 매우 소량의 물을 용매로 이용하여 친환경적이며 대량으로 합성할 수 있는 장점이 있다. 약 10 nm 내외의 금속입자/카본 복합체는 거대/미세 기공의 계층적구조로 이루어져 있어 전해질이 접근이 용이하다. 본 연구에서 합성한 비스무스/카본 나노구조체는 100 mA/g의 충방전속도에서 556.1 mAh/g의 높은 용량을 발현하는 것을 확인하였다. 또한, 300회 이상의 충방전에서도 안정적인 수명특성을 보여주었다. 또한, 3 A/g의 높은 고속충방전에서도 308.13 mAh/g의 우수한 가역용량을 보여주었으며, 무려 1,000 회의 충방전 시에도 안정적인 수명을 보여주었다. Part 3에서는 고속충방전에 용이한 비스무스계 물질에 대한 소듐(Na)이차전지 거동 특성을 확인하고자 하였다. 전기자동차의 수요가 급격히 증가하면서 리튬가격이 급등하는 양상을 보이자, 리튬

을 대체할 수 있는 차세대 전지의 개발이 요구되고 있다. 소듐은 지구 상에서 6번째로 많은 원소로 매우 풍부하며, 리튬과 같은 족에 속한 물질로 리튬이차전지와 작동원리가 거의 흡사하다. 그러나 리튬에 비하여 이온반경이 다소 크고, 같은 음극소재에 대한 거동이 다소 차이가 있어 이에 대한 연구들이 많이 시행되고 있다. 15년도 최초로 비스무스-소듐이차전지가 보고되었으나, 비스무스 금속은 소듐이차전지에서 다소 낮은 용량을 나타내었지만 매우 빠른 충방전특성을 여전히 보여주었다. 이에 따라, 전환반응도 가능한 비스무스 산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )에 대한 전기화학적 작동기작에 대하여 확인하고 고속충방전에 대한 가능성을 평가하였다. 비스무스 산화물은 50 mA/g의 전류밀도에서 676.7 mAh/g의 매우 높은 가역용량을 보였으며, 약 1.5 A/g에서도 581.4 mAh/g의 여전히 높은 가역용량을 나타낼 뿐 만 아니라, 약 30 배 이상 전류밀도를 향상시켰을 때에도 가역용량이 거의 감소하지 않았다.

본 학위논문에서는 기존의 전이금속 및 금속화합물에 비하여 높은 리튬확산계수를 갖는 준금속물질인 비스무스가 고속충방전에 용이함을 확인하고 다양한 방법으로 입자의 나노화 및 탄소복합화에 성공하여 물성과 수명특성을 비약적으로 향상시켰다. 또한, 차세대 이차전지 중 하나인 소듐이차전지에서도 고속충방전이 가능하며 특히 비스무스 산화물에서도 높은 가역용량과 고속충방전 시 높은

안정성을 유지하는 것을 확인하였다. 이와 같이 우수한 특성을 발현하는 비스무스를 통해 향후 차세대 고용량 고효율 전기자동차용 음극소재로의 응용되기를 기대한다.

**Keywords:** 리튬 이차전지, 소듐 이차전지, 비스무스, 비스무스 산화물

**Student number:** 2011-30276

## List of Tables

Table 1.1 대표적인 표준 전극전위, Adapted from <a href="http://bouman.chem.Georgetown.edu">http://bouman.chem.Georgetown.edu</a> .....	9
Table 1.2 리튬과 합금화반응을 하는 물질들의 특징, Adapted from X. L. Wu, et al., Chem. -Asian. J., 2013, 9, 2684.....	20
Table 2. 1 비스무스 계 나노 복합소재에 대한 비교, Adapted from J. L. Lan et al., ChemistrySelect, 2017,2 7178.....	70



## List of Figure

Figure 1. 1 전기화학셀 구동 원리에 대한 모식도.....	5
Figure 1.2 전극표면에서 나타나는 전기이층층의 모식도(Helmholtz model), Adapted from, creative common CC0 1.0.....	7
Figure 1. 3 리튬이차전지 및 층방전에 따른 전류와 이온의 이동에 관한 모식도, Adapted from P. Voelker, R&D magazine, 2014, 1.....	11
Figure 1. 4 흑연의 층상구조 및 층간 간격, Adapted from Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge NJ(1993).....	14
Figure 1. 5 흑연 층 사이로 리튬이 삽입되는 각각의 단계 및 전위와의 상관관계, Adapted from M. Wnter et al., Adv. Mater., 1998,10, 10....	15
Figure 1. 6 하드카본에서 리튬이 저장되는 과정, Adapted from G. A. Nazri et al., Kluwer Academic publishers chap 5, 2004.....	16
Figure 1. 7 리튬과 합금화 반응을 하는 물질들의 반응전압대 및 용량 범위, Adapted from N. Nitta et al., Materialstoday, 2015, 18(5), 252....	19
Figure 1. 8 소듐이차전지(Sodium-ion battery)의 연구동향, adapted from J. Y. Hwang et al., Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 3529 .....	24
Figure 1. 9 (a)실리콘-리튬(Si-Li) 및 (b)실리콘-소듐(Si-Na)의 합금에 대한 상평형 그림(Phase diagram) 비교, adapted from M.H. Braga et al. / Journal of Alloys and Compounds,2014, 616, 581 and H. Morito et al., Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480, 723.....	25
Figure 2. 1 금속유기골격체(Metal-Organic Frameworks)로부터 유도된 비스무스/카본 복합체 음극소재에 관한 개념도 .....	45
Figure 2. 2 Bi-based MOF의 주사전자현미경(SEM) 분석 이미지 .....	46
Figure 2. 3 Bi-based MOF의 골격구조 모식도, Adapted from G. Wang et al., Dalton Tarns, 2015 44 16238.....	48
Figure 2. 4 Bi based MOF의 X-ray 회절 분석 .....	49
Figure 2. 5 Bi-based MOF를 열처리(600°C) 한 후 주사전자현미경(SEM) 분석.....	50
Figure 2. 6 비스무스/카본 복합체의 질소흡착곡선 및 기공분포도.....	51
Figure 2. 7 비스무스/카본 복합체를 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 이	

미지.....	53
Figure 2. 8 비스무스/카본 복합체에서 비스무스 및 탄소의 원자 분포 형태를 투과전자현미경 EDS 분석으로 확인한 결과.....	55
Figure 2. 9 비스무스/카본 복합체의 X-ray 회절 분석.....	57
Figure 2. 10 비스무스/카본 복합체의 열중량분석(TGA).....	58
Figure 2. 11 비스무스/카본 복합체를 적용한 리튬이차전지 1-3 회 충방전시 CV .....	60
Figure 2. 12 비스무스-리튬의 상평형 그림(Phase diagram), Adapted from J. Snagster et al., Journal of Phase Equilibria, 1991, 12(4) .....	62
Figure 2. 13 비스무스 상용 전극을 1-3회 충방전했을 때의 CV곡선.....	64
Figure 2. 14 전위-용량 곡선 (a) 비스무스/카본 복합체 (b) 비스무스 상용 전극, 삽입그림: 0.4-1.0V 확대 .....	66
Figure 2. 15 비스무스/카본 복합체 및 비스무스 사용전극의 (a) 충방전 테스트 (100mAh/g), (b) C-rate 테스트 .....	68
Figure 2. 16 비스무스/카본 복합체의 충방전 1-2회 진행 시 전기화학적 변화의 발생에 따른 결정학적 변화를 <i>in-situ</i> XRD 분석으로 분석한 결과.....	72
Figure 2. 17 비스무스/카본 복합체 및 비스무스 상용전극을 3A/g으로 1000회 충방전 테스트 결과 및 쿨롱효율 .....	74
Figure 2. 18 비스무스 상용 전극 및 비스무스/카본 복합체를 3A/g으로 고속충방전 할 때 나타나는 전위-용량 곡선 .....	76
Figure 2. 19 비스무스/카본 복합체 및 실리콘/탄소나노튜브의 체적용량 비교.....	78
Figure 2. 20 100회 충방전 후 비스무스/카본 복합체의 임피던스 분석 결과 .....	79
Figure 3. 1 리튬 가격의 동향(2015.01-2017.12) adapted from <a href="https://www.kores.net/komis/price/mineralprice/minormetals/pricetrend/minorMetals.do">https://www.kores.net/komis/price/mineralprice/minormetals/pricetrend/minorMetals.do</a> .....	90
Figure 3. 2 주기율표, Adapted from 대한화학회/2016 IUPAC ver.).....	92
Figure 3. 3 비스무스-소듐 상평형 그림, Adapted from J. Sangster et al., Journal of Phase Equilibria 1991,12(4) 451-456 .....	94
Figure 3. 4 대표적인 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 3차원적 결정구조 adapted from <i>Phys.</i>	

<i>Chem. Chem. Phys.</i> , 2010, 12, 15468–15475 .....	101
Figure 3. 5 a-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 z-축방향 투시, 다면체 구조의 격자연결성 및 z-축 방향으로의 1차원 터널형 공극 구조 adapted from <i>Acta Chemica Scandinavica</i> , 24, (1970) 384-396 .....	103
Figure 3. 6 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )의 X-ray 회절 분석.....	105
Figure 3. 7 주사전자현미경(SEM)분석을 통한 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )의 표면 및 형상 분석 .....	107
Figure 3. 8 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )전극의 소듐이차전지에서 나타나는 (a) 전위프로파일(Voltage profile) 및 (b) dQ/dV 분석 .....	109
Figure 3. 9 전기화학적 반응에 의하여 소듐과 전환반응(conversion)을 통해 나노입자화 되는 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 모식도.....	111
Figure 3. 10 (a) 각각의 전위에서 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )의 결정학적 구조의 변화를 X-선 회절 분석을 통하여 확인한 결과 및 (b) 각각에 해당하는 전위에 대한 전압프로파일(voltage profile).....	113
Figure 3. 11 소듐이온의 층간 저장 및 탈리에 따른 (012)면 피크 이동 .....	115
Figure 3. 12 비스무스의 L3 edge에 대한 X-ray absorption near edge structure (XANES) 분석 결과 (a) sodiation (b) desodiation.....	117
Figure 3. 13 비스무스(Bi) L3 edge에 대한 XANES 분석 결과를 1차 미분하여 도시한 그래프 .....	119
Figure 3. 14 비스무스산화물(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )를 고에너지볼밀방법을 이용하여 표면에 카본코팅한 전 후 결정구조의 변화.....	121
Figure 3. 15 Na <sub>3</sub> Bi 상에 의한 고속충방전 개념도 .....	123
Figure 3. 16 주사전자현미경(SEM) 분석 결과 (a)와 (b) 각각 고에너지볼밀 전, (c)와 (d) 고에너지볼밀 후.....	124
Figure 3. 18 충방전의 전류밀도(50, 714.3, 1428.6 mAh/g)를 높일 때 발생하는 전압강하 비교.....	128

# 목 차

국 문 초 록 .....	i
List of Figure .....	vii
1. 서 론 .....	1
1.1 배경 이론 .....	1
1.1.1 이차전지연구의 동향 및 연구목적 .....	1
1.1.2 전기화학의 기본 원리 .....	4
1.2 리튬이차전지의 음극 .....	10
1.2.1 개요 .....	10
1.2.2 리튬이차전지의 음극소재 .....	12
1.2.3 흑연소재 .....	13
1.2.4 전환반응(Conversion) 소재 .....	17
1.2.5 합금화반응(Alloying) 소재 .....	17
1.3 소듐이차전지의 음극 .....	21
1.3.1 개요 .....	21
1.3.2 소듐이차전지 음극소재 .....	26
1.3.3 흑연소재 .....	26
1.3.4 전환반응(Conversion) 소재 .....	27
1.3.5 합금화반응(Alloying) 소재 .....	29
1.4 참고문헌 .....	31
2. 미세 및 거대기공 형태의 1차원 비스무스/카본 나노 복합체 합성 및 리튬이차전지 음극소재로의 응용 .....	35
2.1. 서 론 .....	35
2.2. 실험 방법 .....	40
2.2.1. 반응 물질 .....	40
2.2.2. 비스무스계 금속유기골격체의 합성 .....	41
2.2.3. 비스무스/카본 음극재료의 제조 .....	41
2.2.4. 물질 특성 분석 .....	42

2.2.5 음극소재의 전기화학적 특성 분석 .....	43
2.4. 결 론 .....	80
2.5. 참고 문헌 .....	82
3. 고속충방전이 가능한 소듐이차전지 음극소재용 비스무스산화물의 전 기화학적 구동 원리.....	88
3.1 서 론 .....	88
3.2. 실험방법 .....	98
3.2.1 반응 물질 및 재료의 합성.....	98
3.2.2 재료의 특성 분석.....	98
3.2.2 전기화학적 분석.....	99
3.3 결과 및 토의.....	100
3.3.1 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 분석 .....	100
3.3.2 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 의 전기화학적 특성 분석.....	102
3.4. 결 론 .....	129
3.5 참고문헌 .....	131
Abstract.....	135

# 1. 서 론

## 1.1 배경 이론

### 1.1.1 이차전지연구의 동향 및 연구목적

1992년 SONY 사에서 최초로  $\text{LiCoO}_2$ 을 사용한 양극과 흑연을 사용한 음극으로 이루어진 리튬이차전지가 개발되었으며, 이후로 음극, 양극, 전해질, 분리막 등에서 매우 활발히 연구가 진행되어왔다. 전자기기의 고성능화에 따른 고용량의 소형리튬이차전지의 개발이 활발히 진행되어 왔으며, 최근에는 국제적인 환경 이슈 및 에너지 효율의 향상을 위하여 내연기관을 대체하기 위한 하이브리드(Hybrid Electric Vehicles), 플러그인(Plug-in Hybrid Electric Vehicles) 및 전기자동차(Electric Vehicles)용 리튬이차전지의 개발이 매우 활발하게 진행되고 있다. 국내외 주요 자동차생산업체와 테슬라와 같은 전기차 개발 업체들이 속속들이 전기차를 제시하면서 시장의 수요가 최근 2-3년 간 급격히 증가하였는데 가장 큰 이유 중 하나는 적재시스템의 개발로 다량의 리튬이차전지를 적재함으로써 일회 충전 시 주행가능거리의 비약적인 증가로 인한 것이다. 그러나 이와 같은 적재기술의 개발은 한정된 공간의 한계로 사실상 소재의 원천적인 개발이 고용량 고효율 전기자동차용 리튬이차전지의 개발에 필수적인 요소라 할 수 있다.

이처럼 전기자동차용 리튬이차전지에 요구되는 핵심 요소에는 높은 에너지밀도, 고속충방전 및 고출력, 수명, 가격 등이 있다. 특히, 높은 에너지밀도와 고속충방전의 특성은 재료의 본질적 특성에 기인하는 부분이 크며, 현재 사용되고 있는 흑연계 음극소재의 한계를 개선하기 위하여 금속 및 준금속계의 소재를 첨가제로 사용하여 용량을 향상시키는 일들이 시도되고 있다 [1,2]. 그러나 전환반응과 합금반응을 통해 리튬을 저장하는 금속 및 금속산화물은 높은 용량에 비하여 리튬과의 반응에 따른 부피팽창 및 분쇄현상으로 성능이 급격하게 감소하는 낮은 수명 특성이 문제점으로 나타났다 [3,4]. 이를 해결하기 위하여 강한 표면코팅제를 이용하여 입자를 코팅하여 부피팽창을 억제하거나, 코어-셸 구조와 같이 표면 코팅 층과 입자 사이에 어느 정도 이상의 공극을 만들어주어 분쇄에 의한 전극으로부터 분리되는 현상 등을 방지하고자 하였다 [5-7]. 또다른 방법으로는 1차원 나노막대 또는 나노튜브가 수직으로 성장한 전극구조체를 이용하여 부피 팽창에 의한 전극분리현상을 막고 수명특성을 높이거나[8,9] 입자의 나노화를 통해 고속충방전과 높은 가역용량을 발현하도록 하는 기술들이 개발되기도 하였다 [10-12]. 입자의 나노화는 입자의 중심부까지 리튬이 이동하는 거리를 단축시키는 효과를 가져오기 때문에 이온확산저항에 의한 충방전 속도특성의 감소, 고속충방전시 가역용량의 저하 등의 문제점을 해결할 수 있다고 알려져 있다.

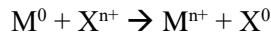
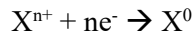
본 논문에서는 준금속계 15족 원소인 비스무스를 리튬이차전지 음극소재로 적용하기 위하여 금속유기골격체로부터 거대/미세 형태의 다층 기

공구조가 발달한 비스무스/카본 나노구조체를 합성하고 리튬이차전지로서의 응용가능성을 확인하였으며, *in-situ* XRD분석을 통하여 전기화학적 변화에 따른 상변화를 분석함으로써 비스무스가 고용량 고출력 소재로서 높은 가능성이 있음을 확인하였다. 또한, 리튬이차전지 뿐 만 아니라, 차세대 이차전지 중 하나인 소듐이차전지에서의 전기화학적 거동을 분석하여 비스무스산화물이 소듐이차전지에서도 매우 높은 용량을 발현하는 소재임을 밝혀냈다. 또한, 간단한 카본소재와의 복합화를 통해 고속충방전에서도 가역용량 변화가 매우 적은 소재를 개발함으로써 차세대 소듐이차전지의 음극소재로의 가능성을 제시하였다.



### 1.1.2 전기화학의 기본 원리

리튬이차전지는 전기화학적 원리를 리튬이 양극과 음극을 이동하면서 생성되는 전위차로부터 전류를 공급하는 에너지저장매체이다. 전압이나 전류의 인가와 같은 특정 조건이 발생할 때 양단의 전극에서는 산화종과 환원종이 전자를 잃거나 얻는 현상이 나타나는데 이 때 발생하는 이온과 전자의 흐름을 분리하여 전류회로를 구성한 것이 전지의 기본 원리라고 할 수 있다. 화학 산화-환원 반응이 일어나는 각각의 전극에서의 화학적인 변화를 반쪽반응이라고 부르며 이는 전기화학적 산화-환원 반응의 변화를 파악하기 위하여 인위적으로 구분지은 것이며 실제로는 반쪽반응만은 일어나지 않고 산화-환원반응은 동시에 일어난다.



위의 반응식은 산화-환원의 각각 반쪽 반응과 전체반응식을 나타낸 것으로 이를 전극의 개념에서 살펴보면 그림 1.1과 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 나타낸 전극의 모식도와 같이 반응이 일어날 때 우리가 관심을 갖고 있는 전극을 작업전극(working electrode)이라고 부른다. 산화환원반응은 전극의 전체에서 발생하는 것이 아니라 전극의 표면에서 반응이 일어난다. 이 때 전극의 근접거리에서 전기화학반응에 참여할 수 있는 거리에 있는 영역을 확산층이라고 부른다[오승모, 전기화학]. 전극으로부터 더 멀리 떨어져 있는 영역은 벌크 용액이라고 불리우며 반응에 참여하지

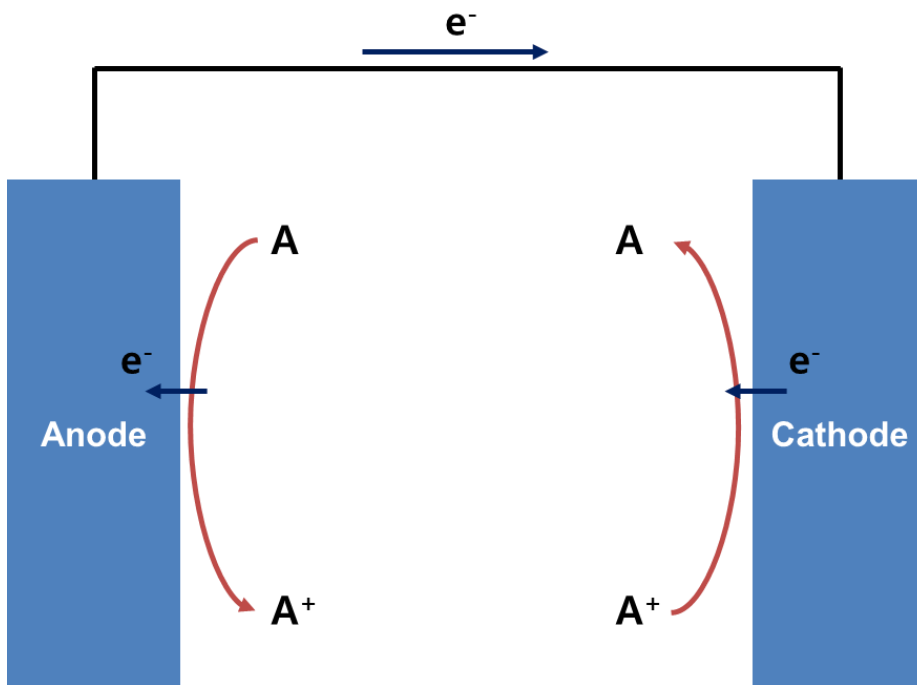


Figure 1. 1 전기화학셀 구동 원리에 대한 모식도

않는다. 전극과 바로 근접한 영역에는 이동한 전하가 쌓이게 되고 전극은 반대되는 전하층으로 쌓여 있는데 이와 같이 전하층으로 이루어진 계면을 전기 이중층(electric double layer)라고 부른다. 전하 이중층에 대한 모식도는 그림 1.2에 나타내었다.

우리는 이와 같은 산화환원 반응이 일어나는 전기화학적 셀에서 깃스자유에너지의 변화가 발생을 아래과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

위의 깃스 자유에너지의 변화에 따라 전기화학셀은 전해셀(electrolytic cell)과 갈바니셀(Galvanic cell)로 구분할 수 있으며, 전기에너지를 공급하여 ( $\Delta G^0 > 0$ ) 반응이 진행되는 경우를 전해전지, 반대로 전기에너지를 제공하는 ( $\Delta G^0 < 0$ ) 전기화학적 반응이 일어나는 전지를 갈바닉전지라고 한다. 리튬이차전지의 경우에는 충전과 방전을 통해 에너지를 저장, 변환하여 사용을 하는 이차전지로 충전과 방전과정에서 각각의 전극에서는 산화-환원반응이 각 과정에 따라 가역적으로 일어나게 된다.

이와 같은 원리를 바탕으로 이차전지가 작동하게 되는데 충전방전에 따라 산화, 환원 반응이 각 전극에서 모두 일어날 수 있기 때문에 충전 상황에 따라 갈바닉전지와, 전해전지의 기능이 모두 일어나는 전지라고 생각할 수 있다. 각각의 양전극은 서로 다른 전위를 갖고 있으며 이 두 전극의 전위차에 의하여 전지의 평형전위가 결정된다.  $E^0$ 가 물질의 종류에 따른 산화력과 환원력을 의미한다면 한 종류의 물질에 대한 온도와 양에 대한 함수로 나타낸 것을 네른스트(Nernst equation)이라고 한다. 예를 들면, 아래는 반쪽 반응식을 네른스트 방정식으로 표현한 것이다.

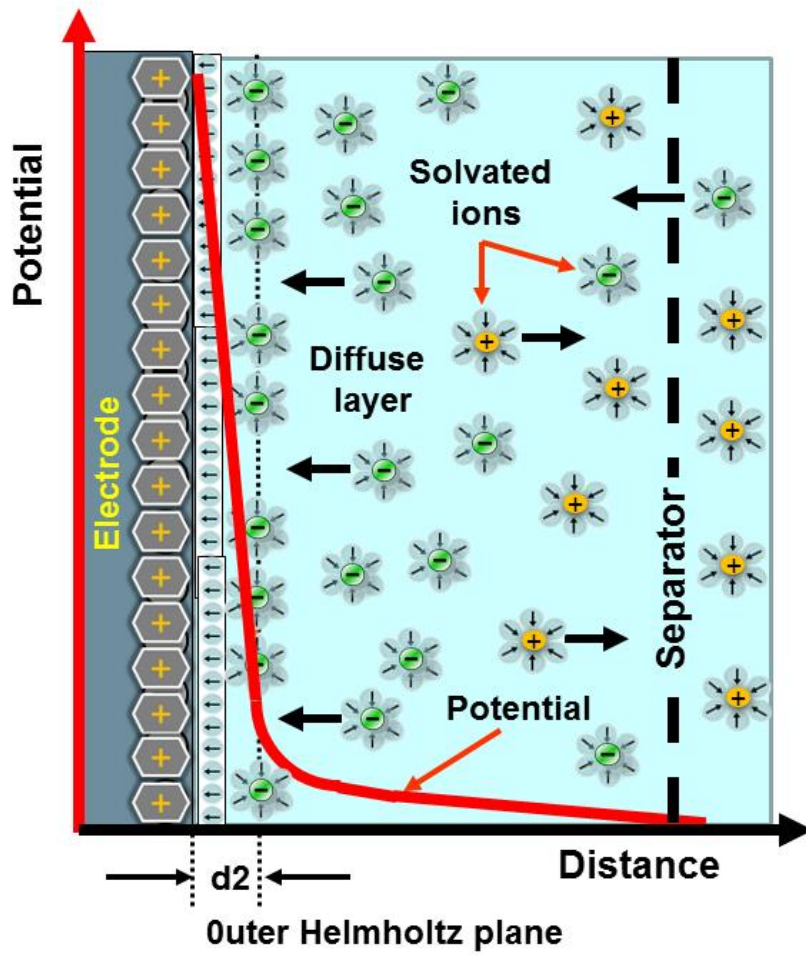
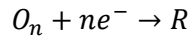
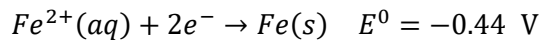
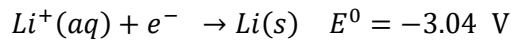


Figure 1.2 전극표면에서 나타나는 전기이층층의 모식도(Helmholtz model), Adapted from, creative common CC0 1.0



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$$

전극에서 반응이 진행될 때 위의 네른스트방정식을 기준으로 온도와 양에 대한 함수를 통해서 전극에서의 평형 전위를 구할 수 있으며, 이때 표준환원전위값을 기준으로 계산을 한다. 각각의 반쪽전극에서 일어나는 것에 대한 표준전극전위의 대표적인 것을 표 1.1에 나타내었다. 우리는 표준환원전위로부터 금속의 이온화경향을 파악할 수 있다. 예를 들어 리튬과 철 각각의 반쪽 반응에 대한 표준환원전위는 아래와 같다.



위의 식으로부터 평형 상태에서 리튬의 환원성이 철이온보다 낮으며 이에 따라 두개의 전극으로 구성된 셀에서는 리튬이 산화로 인해 용해되고 철은 환원되어질 것을 예측할 수 있다.

Standard Potential (V)	Reduction Half-Reaction
2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
1.51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$
0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
0.68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
0.59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Table 1.1 대표적인 표준 전극전위, Adapted from <http://bouman.chem.Georgetown.edu>

## 1.2 리튬이차전지의 음극

### 1.2.1 개요

전지는 크게 충전이 불가능한 1차전지와 충전이 가능한 2차전지로 나누어진다. 1차전지는 우리가 지금도 많이 사용하고 있는 알카리 전지가 대표적이며, 2차전지는 자동차에 많이 쓰이는 납축전지, 니켈-카드뮴(Ni-Cd) 전지, 리튬이차전지 등이 있다. 최근에는 친환경적이며 작동전압이 높은 리튬이차전지의 개발이 주로 이루어지고 있다. 특히, 최근에는 리튬이차전지가 소형 IT 기기 뿐 만 아니라, 자동차 전지와 같이 대용량화에도 활발히 연구가 진행되고 있다. 그렇기 때문에 높은 체적용량과 고출력이 가능한 소재에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다[13-16].

리튬이차전지를 구성하는 대표적인 요소로는 음극, 양극, 전해질, 분리막이 있으며, 전기자동차나 IT 기기와 같은 완제품 형태의 셀을 구성하는데 있어서는 패키징과 같은 시스템적인 부분도 중요한 요소로 작용한다. 그림 1.3에는 리튬이차전지를 구성하고 있는 대표적인 요소들로 구성된 전기화학적 거동에 관한 모식도를 나타내었다[17]

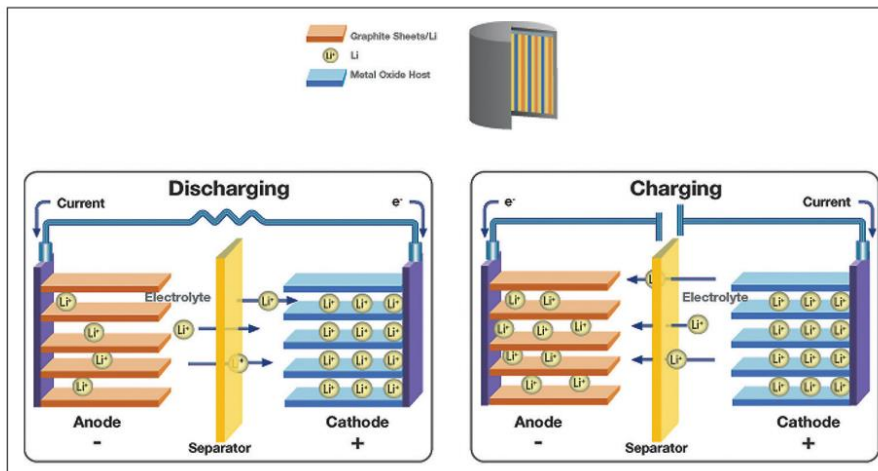


Figure 1. 3 리튬이차전지 및 충방전에 따른 전류와 이온의 이동에 관한 모식도, Adapted from P. Voelker, R&D magazine, 2014, 1



## 1.2.2 리튬이차전지의 음극소재

리튬이차전지의 구성 요소 중 하나인 음극의 개발은 매우 중요한 부분으로 전위차에 의한 높은 에너지밀도를 고려하였을 때에 가장 좋은 것은 리튬을 그대로 사용하는 것이 가장 훌륭한 음극이 될 수 있지만, 실제로 리튬을 음극으로 그대로 사용하기에는 dendrite 형성에 의한 쇼트 등 위험 요소가 많아서 사용이 제한되고 있다[18,19]. 그래서 이를 해결하기 위한 다양한 음극소재의 개발이 요구되고 있으며, 기대하는 음극소재의 주요 요구 사항은 아래와 같다[20]

- 1) 완전한 셀을 구성할 때 음극의 소재가 낮은 전극전위를 갖고 있어 전체 셀에 높은 전위가 가능하도록 하는 물질
- 2) 리튬이온과 반응시에 구조적인 변화가 적어 물질 내부에 기계적 변형률(Strain)이 낮은 물질.
- 3) 리튬이온과 반응 가역성이 높아, 충방전 효율이 우수한 물질
- 4) 전극물질의 리튬확산계수가 높은 물질로 충방전에서 셀 구동에 충분한 용량을 발휘할 수 있는 물질
- 5) 전기전도도가 높은 물질
- 6) 높은 에너지 밀도를 갖는 물질

### 1.2.3 흑연소재

리튬이차전지가 상용화될 수 있었던 가장 큰 계기는 바로 음극물질로 흑연을 적용하면서부터 가능해졌다고 볼 수 있다. 리튬이차전지의 음극 물질의 대표인 흑연은 2차원적인 층상구조로 이루어져 있으며, 그림 1.4와 같이 생긴 흑연의 층상구조에 intercalation 되면서 리튬을 받아들인다[21]. 충방전이 진행되는 동안 리튬은 흑연 층에 총 6개가 삽입되며 이 때의 이론용량은 372 mAh/g이다. 흑연이 리튬과 반응하는 반응 전위는 0.25V이하에서 나타나며 3개의 스테이지로 나뉘어서 삽입되어 이 같은 반응을 스테이지 반응이라고 부른다. 각각의 스테이지와 전위와의 상관관계를 그림 1.5에 나타내었다[22]

반면에, 비흑연으로 이루어진 탄소계 음극물질들도 존재하며, 이와 같은 비흑연계 탄소물질에는 소프트 카본과 하드카본으로 나누어지며, 열처리 후 흑연층으로 탄화되는 여부에 따라 구분된다. 하드카본을 열처리한 탄소음극 소재는 비정질 구조의 무질서한 배열로 미세공극이 많이 존재하며 이 비정질 사이에 리튬이 클러스터를 형성하면서 높은 가역용량을 나타낸다. 하드카본 내에서 리튬이 저장되는 방법에 대한 모식도를 그림 1.6에 나타내었다[2]



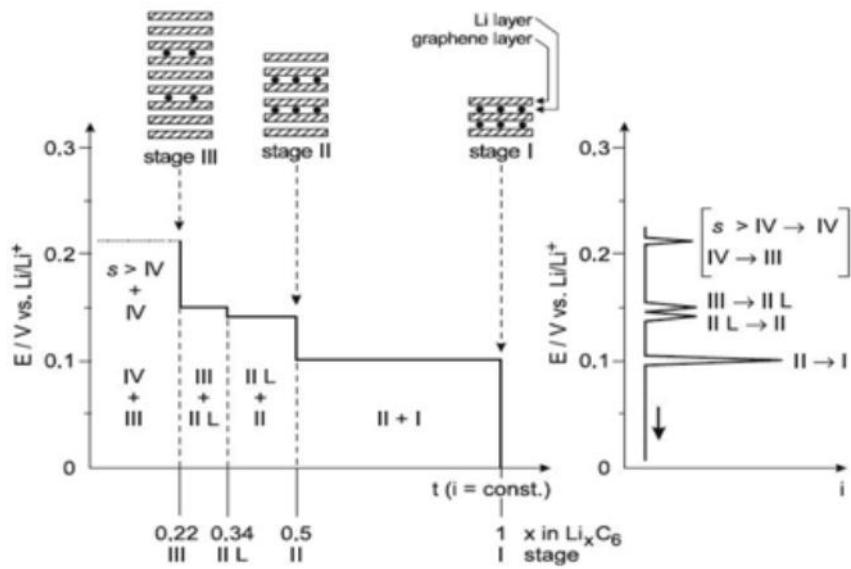


Figure 1. 5 흑연 층 사이로 리튬이 삽입되는 각각의 단계 및 전위와의 상관관계, Adapted from M. Winter et al., Adv. Mater., 1998,10, 10

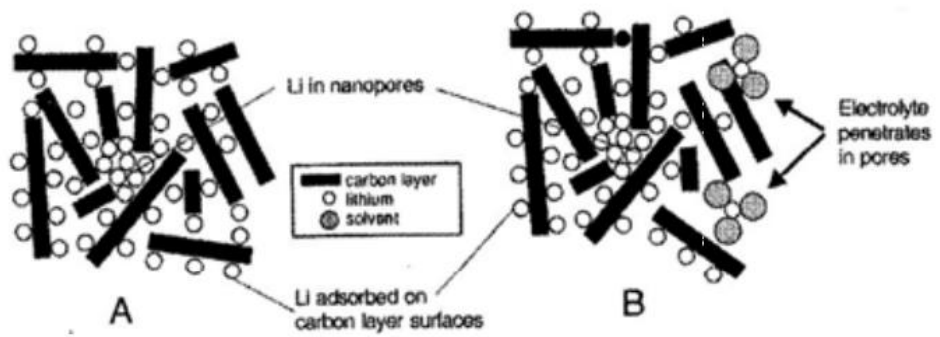
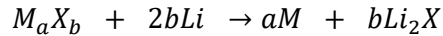


Figure 1. 6 하드카본에서 리튬이 저장되는 과정, Adapted from G. A. Nazri et al., Kluwer Academic publishers chap 5, 2004

## 1.2.4 전환반응(Conversion) 소재

전환반응은 주로  $M_aX_b$ 와 같이 금속산화물, 금속황화물 등의 세라믹 형태의 음극소재가 리튬과 반응하면서 저장하는 반응을 일컫는다. 전환반응을 통하여 리튬이 저장되는 과정은 아래와 같다.

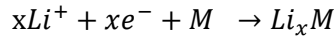


위의 식에 나타난 것과 같이 전환반응은 흑연에서 일어나는 과정과 다르게 금속산화물 또는 금속황화물과 같은 구조체의 결정구조가 깨어지고 새로운 상이 생기면서 리튬을 저장하게 된다. 이 같은 저장과정은 흑연보다 훨씬 많은 리튬을 저장할 수 있도록 하여준다. 그러나 저장 과정에서 활물질의 과도한 부피팽창을 유발하여 전극으로부터 활물질이 떨어지는 현상이 나타나고 이는 활물질을 전기적으로 분리시키면서 더 이상 활용이 불가능한 상태로 만들게 되어 장기성능에 안좋은 영향을 미친다. 이를 해결하기 위하여 전도성 소재 등을 코팅하여 소재의 전도성을 향상시키고 활물질을 감싸주어 부피팽창에 의한 분리현상을 완화시켜주는 노력들이 진행되고 있다.

## 1.2.5 합금화반응(Alloying) 소재

탄소계 소재는 이론용량이 300-400 mAh/g 이하로 다소 낮은 편이고, 리튬을 직접 음극으로 사용하면 덴드라이트 형성과 같은 안정성 문제가 있기 때문에 이를 대신하면서도 높은 가역 용량을 갖는 새로운 물질에

대한 연구들이 집중적으로 진행되고 있다[ref] 합금계 물질이란 리튬이 음극소재와 만날 때 새로운 합금상이 형성되면서 리튬을 가역적으로 받아들이거나 내놓는 물질들을 일컫는다. 합금계 물질의 반응 기작은 아래와 같다.



반응이 일어나는 기작은 합금화 반응(alloying)이며 합금화는 각 물질의 열역학적으로 안정한 상이 존재하는 영역만큼 반응이 일어나며 이에 대한 정보는 각 물질의 상평형 그림(phase diagram)으로부터 유추할 수 있다. 대표적인 합금화반응 물질로는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 비스무스(Bi)와 같은 14족 및 15족 원소들이 있다. 그림 1.7에는 대표적인 합금화반응을 갖는 물질의 반응 전위영역과 용량범위를 나타내었다 [18]. 실리콘, 주석, 게르마늄과 같은 물질들은 4.4개의 리튬과 반응하여 높은 가역용량을 나타낸다 [24-26]. 표 1.2에는 대표적인 합금소재의 용량에 대한 결과를 나타내었다 [27]. 또한, 상대적으로 낮은 반응전위로 전압측면에서 상대적으로 우수한 특성을 갖고 있으나, 리튬 충방전시에 나타나는 부피팽창으로 전극에서 탈리되면서 용량이 감소하는 등의 문제점을 갖고 있어 이를 해결하기 위하여 카본 셸을 형성하거나, 전극에 정렬된 구조로 부피팽창을 제어하는 등 다양한 방법들이 제시되고 있다.

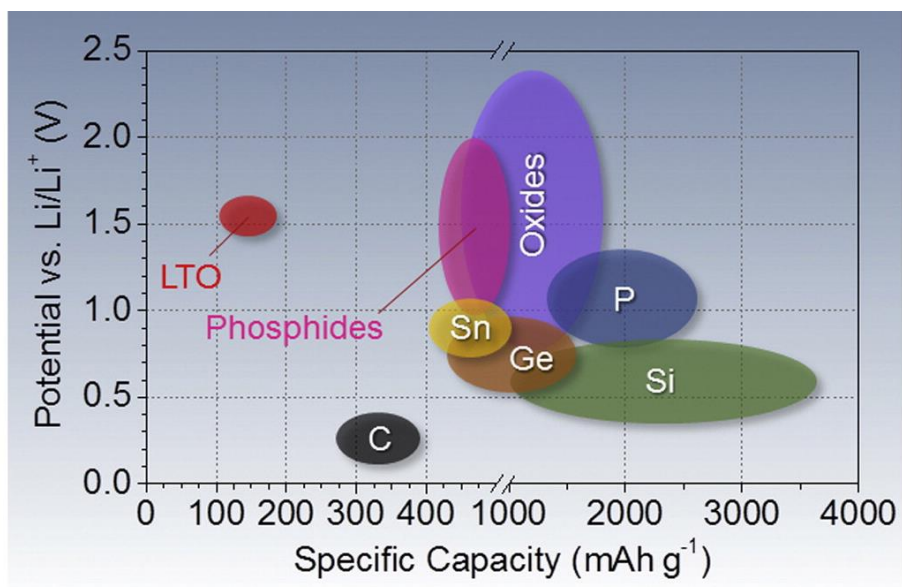


Figure 1. 7 리튬과 합금화 반응을 하는 물질들의 반응전압대 및 용량 범위, Adapted from N. Nitta et al., *Materialstoday*, 2015, 18(5), 252



Material	C	Si	Ge	Sn
Bulk density [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	2.25	2.33	5.32	7.36
Lithiated phase	$\text{LiC}_6$	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$
Theoretical gravimetric capacity [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	372	4198	1625	994
Theoretical volumetric capacity [ $\text{Ah L}^{-1}$ ]	837	9781	8645	7316
Voltage versus $\text{Li}^+/\text{Li}$ [V]	0.05	0.4	0.5	0.6
Volume expansion [%]	12	420	272	259

**Table 1.2** 리튬과 합금화반응을 하는 물질들의 특징, Adapted from X. L. Wu, et al., Chem. -Asian. J., 2013, 9, 2684

## 1.3 소용이차전지의 음극

### 1.3.1 개요

산업혁명 이후로 에너지를 생산하는 다양한 기술들이 개발되면서 전기에너지를 사용하지 않고는 살아갈 수 없는 시대에 이르렀다. 이제 이 전기에너지를 수송하는 기술을 넘어 전기에너지를 저장하고 전환시키는 이동형 저장매체에 대한 기술이 요구되고 있다. IT 기술이 활성화됨에 따라 많은 기술집약적인 전자기기들이 개발되었는데 이들이 점차적으로 이동형 장치화되면서 고효율의 에너지저장 및 변환기술이 요구되고 있다. 현재까지, 리튬이차전지는 그에 대한 충분한 응답을 해왔다. 그러나 하이브리드 자동차(HEV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV), 전기자동차(EV)와 같은 대형에너지저장 시스템이 필요하고 그 수요가 매우 가파르게 증가함에 따라 고효율 고에너지 시스템이 요구되기 시작하였을 뿐 아니라, 리튬의 가격이 동시에 급등하기 시작하였다. 최근 리튬금속의 가격은 최근 2년간 거의 30%이상 급등하였으며, 전세계적으로 리튬광산에 대한 선점을 하고자 국가적으로 보이지 않는 전쟁이라 부를만큼 치열하게 광산을 확보하고자 노력하고 있다. 리튬의 매장량 및 매장지역이 국지적으로 분포하여 에너지자원 빈부격차가 커지면서 이를 해결하기 위하여 새로운 자원을 이용한 차세대 이차전지시스템에 대한 연구개발이 다양하게 진행되고 있다 [28-30].

소듐(Na)는 세계에서 6번째로 풍부한 자원이며, 세계 어느 지역에서도 쉽게 얻을 수 있는 자원으로, 리튬이차전지와 같은 족에 속한 원소로 이차전지의 거동특성이 리튬이차전지와 거의 비슷하다고 볼 수 있으며, 리튬생산가격의 0.03배로 매우 적어 가격적인 측면에서도 매우 유리하여, 많은 연구들이 시도되고 있다. 소듐이차전지는 리튬 대비 소듐의 가격적인 측면 뿐 만 아니라, 전극을 구성하는 요소 중 하나인 current collector 를 사용하는데에 있어서 기존의 구리전극이 아닌 좀 더 값싼 알루미늄 전극을 사용할 수 있어 가격적인 측면에서 한층 유리하다고 볼 수 있다. 그림 1.8에는 현재까지 진행된 소듐이차전지의 전반적인 연구 동향을 파악할 수 있는 그림을 도시하였다[31].

소듐이차전지의 양극소재는 리튬이차전지의 양극소재와 상당히 유사한 작동기작을 갖고 있어 새로운 양극소재를 개발하는데에 있어 초기에 쉽게 접근 할 수 있는 장점이 있었다. 그러나 음극소재의 경우는 소듐 전위가 리튬에 비하여 높기 때문에 선택할 수 있는 물질의 범위 차이가 존재하고, 소듐과의 반응 전후로 물질의 구조적 안정성 측면에서 리튬이차전지의 음극소재와 다른 양상이 나타남에 따라 새로운 방향성을 제시해야하는 문제점을 안고 있었다. 예를 들어, 리튬이차전지에서 주로 사용되고 있는 층상구조의 흑연소재는 소듐이 내부로 삽입되는 과정이 리튬과 달라서 탈삽입과정에 문제가 있는 것으로 알려져 있다 [32,33]. 또한, 전이금속산화물이나 준금속 소재들에서 나타나는 높은 가역 용량이 소듐이차전지에 적용할 경우 전위평탄면이 거의 나타나지 않거나 낮은 가역

용량을 보이는 등 차이점을 보이는 것이 확인되었다. 예를 들어 리튬이차전지에서 매우 높은 가역용량을 보이는 실리콘의 경우에 상평형 그림에서 소듐과는 최대 1:1로 반응하는 것으로 알려져 있다. 그림 1.9에는 실리콘과 리튬의 상평형그림 및 소듐과의 상평형그림을 도시하여 둘의 차이를 확연하게 보여주고 있다. 그로 인하여 리튬이차전지에 비하여 매우 낮은 가역용량을 나타낸다. 이처럼 전환과정 또는 합금화과정을 거치는 소재에서 물질과 소듐과의 반응 기작이 리튬과 달라서 음극소재에서는 가역용량과 전기화학적 기작을 새롭게 분석하는 일이 매우 중요한 업무 중에 하나라고 볼 수 있다.

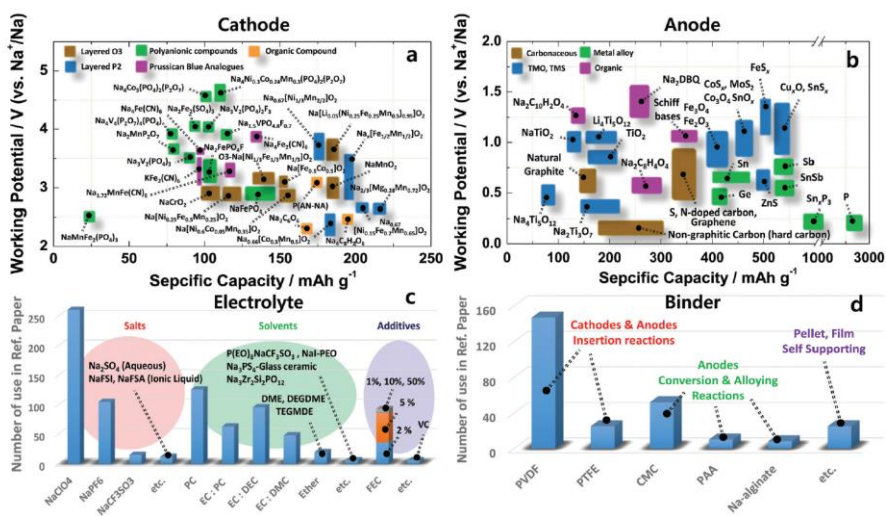


Figure 1. 8 소듐이차전지(Sodium-ion battery)의 연구동향, adapted from J. Y. Hwang et al., Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 3529

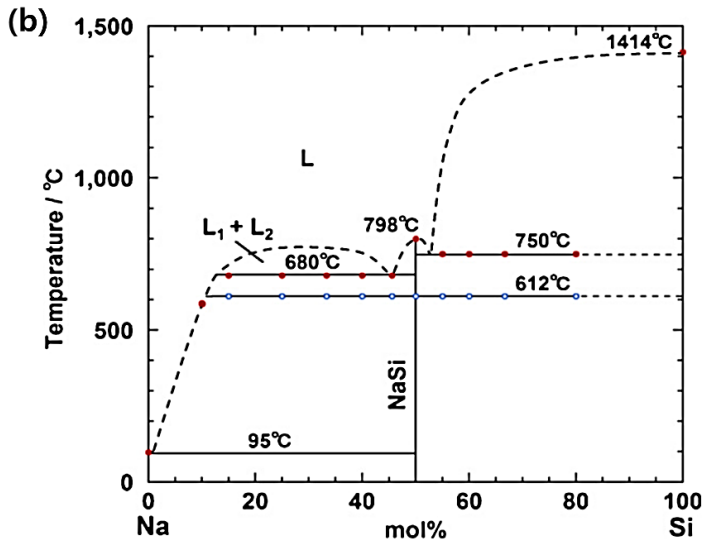
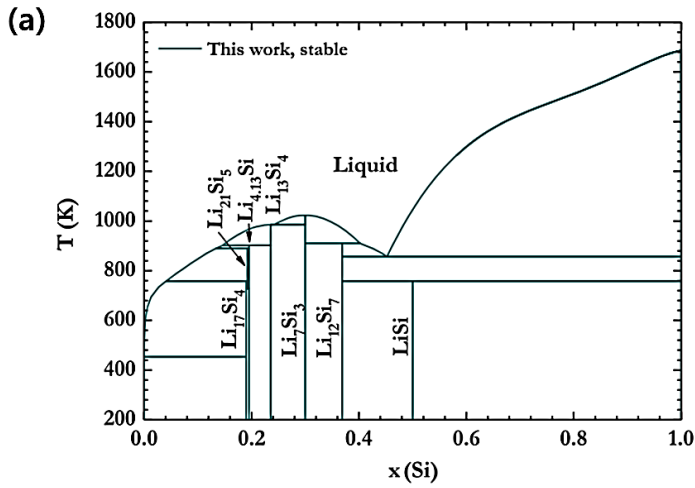


Figure 1. 9 (a)실리콘-리튬(Si-Li) 및 (b)실리콘-소듐(Si-Na)의 합금에 대한 상평형 그림(Phase diagram) 비교, adapted from M.H. Braga et al. / *Journal of Alloys and Compounds*,2014, 616, 581 and H. Morito et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480, 723

### 1.3.2 소듐이차전지 음극소재

소듐이차전지가 개발되기 시작하면서 리튬이차전지의 음극소재의 기작들인 합금화 반응, 삽입반응, 전환반응의 전기화학적기작을 갖고 있는 물질들이 소듐이차전지의 음극소재로 다시 연구되기 시작하였다[34-36]. 앞서 언급한 바와 같이 동일한 금속 및 준금속계 물질들이라도 리튬과 소듐의 반응에 따른 합금비율이 달라지는 경우가 많아 새롭게 다시 연구되어야 하는 부분이 많을 뿐 만 아니라, 소듐의 이온크기가 리튬보다 크기 때문에 발생하는 물리적 저항도 같이 고려해야할 문제로 여겨진다 [37].

### 1.3.3 흑연소재

앞에서 언급한 바와 같이 소듐과 리튬의 기본적인 전기화학의 기작은 유사하지만 소재에 따라 반응 결과가 상이하게 나타나는 경우가 많은데 리튬에서 가장 많이 쓰이는 음극소재인 흑연이 바로 그 경우라 할 수 있다. 흑연의 경우에는 전해질의 종류에 의해 영향을 많이 받으며 반응이 진행되지 않는 경우도 나타난다. 제1원리 계산에 의하면 층상구조의 흑연에 소듐이온이 삽입되어 소듐-흑연층이 형성되는 소듐의 이온크기가 크기 때문에 에너지적으로 적합하지 않다는 것이 증명되었다[38]. 전해질 또한 중요한 역할을 하는데 리튬이차전지에서 주로 사용하는 EC/DEC 전해질을 사용할 경우, 흑연층에 전해질에 둘러싸인 소듐이온이 흑연층을 통과하지 못하는 것으로 확인되었다[39]. 대신 DEGDME 전해질을 사용하면 그림과 같이 흑연도 소듐에서 충분한 가역용량이 나타나는 것을 확

인함으로써 전해질의 중요성을 확인하였다(그림 1.10).

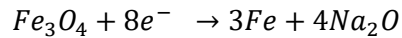
리튬이차전지에서와 마찬가지로 흑연 뿐 만 아니라, 비정질 카본재료에 대한 연구도 진행되었다. 예를 들어, 하드카본을 음극소재로 이용할 경우, 먼저 소듐이온이 카본의 표면에 들어간 후, 비정질형태의 카본 구조체 내의 빈공간에 소듐이 채워지면서 높은 용량을 나타낸다. 하드카본은 소듐이차전지의 주요한 음극소재 중 하나로 연구개발되고 있으나, 아직까지 여러 부분에서 한계를 보이고 있다. 예를 들어, 하드카본의 소듐 가역성은 하드카본을 만드는 전구체, 합성된 입자 크기, 제조 공정에 의하여 많이 영향을 받아 아직까지 대량화 하는데 어려움이 있다. 뿐 만 아니라, 아직 하드카본과 전해질에 의하여 생기는 SEI 층에 대한 연구도 진행되어야 할 사항이 많기 때문에 여러 부분에서 상용화를 위한 시도들이 필요하다고 여겨지고 있다.

#### 1.3.4 전환반응(Conversion) 소재

전환반응을 통해 전기화학적으로 소듐을 저장할 수 있는 소재로는 금속산화물, 금속황화물 및 금속인화물 등이 알려져 있다[40-42]. 몇몇의 금속 및 준금속원소들을 포함하고 있는 전환반응소재들은 전환반응이 완료되면 금속으로 환원되게 되는데, 환원된 금속이 다시 전기화학적으로 합금화반응으로 추가적인 용량을 발현할 수 있다고 알려져 있어 고용량 물질로 상당히 기대되는 재료라고 할 수 있다. 그러나 전환반응은 소듐이 탈/삽입되면서 높은 부피팽창의 반복으로 물질이 전극으로부터 분리



되어 전기적으로 분리되는 현상이 나타면서 급격히 용량이 감소되는 등 리튬이차전지에서 나타나는 동일한 문제들이 마찬가지로 나타날 뿐 만 아니라, 리튬이온보다 큰 이온반경에 의하여 느린 이온이동속도로 이론 용량을 만족하지 못하는 문제들이 발생하기도 한다. 이를 해결하기 위해 나노입자화 및 카본 복합화 등 여러 방법들이 제시되고 있다. 예를 들어, 리튬이차전지에서 많이 연구되고 있는 산화철( $Fe_3O_4$ )은 가역적으로 0.04V 에서 아래와 같은 반응으로 전환반응이 진행된다고 밝혀졌다[43].



상기의 반응으로 초기 방전 용량은 643 mAh/g이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 초기 쿨롱효율이 57%로 낮아 이를 개선하기 위해 나노 입자화를 하거나 탄소 복합체를 만들어 용량을 개선하는 기술들이 개발되기도 하였으며, 양자점수준의 입자를 카본층에 담지하여 1000회 이상 충방전이 가능한 음극소재를 개발하기도 하였다[44,45]

소듐이차전지의 전환반응소재로는 산화물뿐 만 아니라, 황화물 및 인화물과 같은 다른 세라믹 소재들의 개발도 활발히 진행되고 있다. 최근에는 황화철도 대표적으로 연구되고 있는 황화물 중에 하나로, 이론 용량이 894 mAh/g으로 매우 높고 값싼 소재로 관심이 모아지고 있다. 특히, 황화철은 반응 전압영역이 달라짐에 따라 물질이 전환반응과 탈삽입 반응 등 서로 다른 반응이 진행될 수 있다는 주장이 여러 측면에서 발표되면서 여러 연구진들의 관심을 보였으며, 층간 탈삽입 반응이 진행된다면 매우 높은 충방전속도를 나타내는 것으로 확인되었다 [46,47].

### 1.3.5 합금화반응(Alloying) 소재

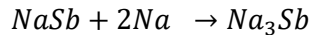
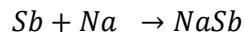
전환반응 소재와 마찬가지로 합금화반응 소재 또한 탈삽입반응의 낮은 용량을 개선하기 위한 대안으로 제시되는 물질 중 하나로 전위금속 뿐 만 아니라, 14족과 15족에 속한 준금속 및 후전이금속들이 주를 이루고 있다. 합금화반응 소재는 리튬이차전지에서 적용되었던 다양한 소재들을 바탕으로 연구가 시작되었으며 낮은 반응전압 등을 바탕으로 응용 가능성을 높이 평가받고 있다[36]

리튬이차전지에서 대표적인 고용량 소재인 실리콘(Si)에 대한 연구가 마찬가지로 소듐이차전지에서도 시도되었으나 소듐-실리콘의 상평형 그림을 통해서 확인해본 결과 NaSi가 최대로 합금화된 화학양론적 비율로서 리튬에서  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 에 비해 매우 적은 개수만 반응에 참여하게 되기 되어 반응 용량이 낮은 편인 것으로 확인되었을 뿐 만 아니라 매우 낮은 소듐확산계수로 소듐이차전지에서는 성능이 탁월하지 않은 것으로 확인되었다[48].

인(Phosphorous)은 상에 따라 3개로 구분되어지며, 흑린, 적린, 백린으로 구분된다. 인은 매우 가벼울 뿐 만 아니라, 이론적으로 3개의 소듐과 반응하여  $\text{Na}_3\text{P}$ 를 형성하여 높은 이론용량을 나타낸다[49]. 백린은 구조적으로 불안정한 상을 갖고 있어 실제로 비정질의 적린과 결정질의 흑린이 소듐이차전지에 적절한 것으로 알려져 있다. 특히, 비정질상의 인/카본 복합체를 합성하였을 때 충방전 용량이 2015 mAh/g과 1764 mAh/g으로 매우 우수한 용량을 발현하는 것으로 확인되었다 [50]. 층상구조의

흑린을 그래핀과 복합화한 소재에서는 가역용량이 1,700 mAh/g 이상 발현되는 것이 보고되었다[51,52]. 흑린의 층상 구조는 층간 간격이 소듐이온의 크기보다 크기 때문에 효율적으로 용량을 발현할 수 있는 것으로 알려져 있다.

전이 후금속 및 준금속류를 대표하는 금속으로는 리튬이차전지에서 광범위하게 연구되고 있는 주석(Sn)과 15족의 안티모니가 있으며, 특히 안티모니는 비스무스와 같은 족에 속한 원소로 3개의 소듐이온을 받아들여 660 mAh/g의 높은 가역용량을 발현할 수 있는 것으로 알려져 있다. 안티모니는 소듐과 반응하여 NaSb 및 Na<sub>3</sub>Sb를 만들며 그 반응과정을 표현하면 아래와 같다.



안티모니는 소듐과 반응을 시작하는 첫 단계에서 일부의 소듐이 들어가기 시작하면 비정질상으로 변하는 것을 확인하였다[53]. 이후 다시 3개의 소듐이 들어가게 되면 Na<sub>3</sub>Sb의 상으로 변하게 되는데 이 논문에서는 중간 비정질상에 의하여 기계적 응력이 줄어들어 우수한 성능을 발현할 수 있다고 강조하기도 하였. 그러나 안티모니와 같은 소재는 성능과 별개로 인체에 매우 유독한 물질로 본 연구에서는 안티모니와 같은 족에 속한 바로 아래에 있는 비스무스에 관심을 갖고 연구를 시작하였으며, 같은 족에 속하나 안티모니와 다르게 금속성을 띄어 전기전도성이 우수하고 인체에 무해하여 화장품과 같은 일상용품에도 널리 사용되는 물질로 충분히 응용가능성이 높다고 평가하였다.

## 1.4 참고문헌

- [1] H. Azuma, H. Imoto, S.i. Yamada, K. Sekai, *Journal of Power Sources*, (1999) 1
- [2] J.W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 939
- [3] X. Huang, R. Wang, D. Xu, H. Wang, J.j. Xu, Z. Wu, Q. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 4345
- [4] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 20794
- [5] L. Wu, X. Hu, J. Qian, F. Pei, F. Wu, R. Mao, *Energy Environ. Sci.*, 7(1) (2014) 323
- [6] X. Zhang, H. Liu, S. Petnikota, S. Ramakrishna, H. J. Fan, *J. Mater. Chem. A.*, 2 (2014) 10835
- [7] L. Xue, G. Xu, Y. Li, Shuli Li, Kun Fu, Quan Shi, and Xiangwu Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 21
- [8] X. Wang, Z. Yang, X. Sun, X. Li, D. Wang, P. Wang, D. He, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9988
- [9] J. Liu, Y. Li, X. Huang, R. Ding, Y. Hu, J. Jiang, Lei Liao, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 1859
- [10] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, Jean-Marie Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496
- [11] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. -M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930
- [12] X. Tian, Q. Gao, H. Zhang, Z. Li, H. Xiao, Q. Zhang, L. Ma, *Nanoscale*, 10 (2018) 15222
- [13] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 9938

- [14] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195 (2010), 2419
- [15] J.B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 1167
- [16] T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, H.-K. Song, *Adv. Energy. Mater.*, 2 (2013) 860
- [17] P. Voelker, *R&D magazine*, 1 (2014) 1
- [18] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materialstoday*, 18(5) (2015) 252
- [19] J. Lang, L. Qi, Y. Luo, H. Wu, *Energy Storage Materials*, 7 (2017) 115
- [20] 박정기, 리튬이차전지의 원리와 응용, 홍릉 과학출판사, (2010)
- [21] Hugh O. Pierson, Noyes Publications, (1993) 1
- [22] Martin Winter Jürgen O. Besenhard Michael E. Spahr Petr Novák, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 10
- [23] G. A. Nazri, Gianfranco Psotoia, Kluwer Academic publishers, Chap 5, 2004,
- [24] J. Deng, H. Ji, C. Yan, J. Zhang, W. Si, S. Baunack, S. Oswald, Y. Mei, O. G. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52 (2013), 2326
- [25] H. Wang, H. Huang, C. Niu, A. L. Rogach, *Small*, 11 (2015) 1364
- [26] S. Wu, C. Han, J. Iocozzia, M. Lu, R. Ge, R. Xu, Z. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 55 (2016) 7898
- [27] X.-L. Wu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Chem. -Asian J.*, 8 (2013)1948
- [28] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.*, 11 (2011) 5421
- [29] N. Singh, T. S. Arthur, C. Ling, M. Matsui, F. Mizuno, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 149
- [30] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, *Adv. Energy Mater.*, 1(3) (2011) 394

- [31] J. -Y. Hwang, S. -T. Myung, Y. -Kook Sun., *Chem. Soc. Rev.*, 46(12) (2017), 394
- [32] D. P. Divincenzo, E. J. Mele, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater.*, 32 (1985) 2538
- [33] R. Alcántara, J. M. Jiménez-Mateos, P. Lavela, J. L. Tirado, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 639
- [34] M.-S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, Y. Tong, *Carbon*, 98 (2016) 162
- [35] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 15876
- [36] V. L. Chevrier, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1011
- [37] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3680
- [38] Z. Wang, S. M. Selbach, T. Grande, *RSC Adv.*, 4 (2014), 3973
- [39] H. Kim, J. Hong, Y.-U. Park, J. Kim, I. Hwang, K. Kang, *ADv. Funct. Mater.*, 25 (2015) 534
- [40] R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2847
- [41] L. L. Feng, G. D. Li, Y. Liu, Y. Wu, H. Chen, Y. Wang, Y. C. Zou, D. Wang , X. Zou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 980
- [42] H.-S. Ryu, J.-E. Kim, J.-S. Park, J.-W. Park, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, T.-H. Nam, G. Wang, H.-J. Ahn, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A338
- [43] S. Hariharan, K. Saravanan, V. Ramar, P. Balaya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 2945
- [44] S. Liu, Y. Wang, Y. Dong, Z. Zhao, Z. Wang, J. Qiu, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 38

- [45] S.-M. Oh, S.-T. Myung, C. S. Yoon, J. Lu, J. Hassoun, B. Scrosati, K. Amine, Y.-K. Sun, *Nano Lett.*, 14 (2014) 1620
- [46] Z. Hu, Z. Zhu, F. Cheng, K. Zhang, J. Wang, C. Chen, J. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 1309
- [47] M. Walter, T. Zund, M. V. Kovalenko, *Nanoscale*, 7 (2016) 1309
- [48] H. Morito, T. Yamada, T. Ikeda, H. Yamane, *J. Alloys Compd.*, 480 (2009), 723
- [49] Y. Kim, Y. Park, A. Choi, N. S. Choi, J. Kim, J. Lee, J. H. Ryu, S. M. Oh, K. T. Lee, *ADv. Mater.* 25 (2013) 3045
- [50] J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 4633
- [51] A. Morita., *Apple. Phys.*, 39 (1986) 227
- [52] M. Dahbi, N. Yabuuchi, M. Fukunishi, K. Kubota, K. Chihara, K. Tokiwa, X. Yu, H. Ushiyama, K. Yamashita, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1625
- [53] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. CHem. Soc.* 134 (2012) 20805

## 2. 미세 및 거대기공 형태의 1차원 비스무스/카본 나노

### 복합체 합성 및 리튬이차전지 음극소재로의 응용

#### 2.1. 서 론

리튬이차전지는 1992년 최초로 상용화 된 이후로 산업 전반에서 다양하게 응용되고 있다. 특히, 최근에는 친환경적 이동수단에 대한 요구에 맞물려 전기자동차용 리튬이차전지 개발에 대한 관심들이 높아지고 있다 [1-3]. 특히, 전기자동차에 필요한 이차전지는 높은 에너지밀도와 장기 수명 성능 특성이 우수하여야 하기 때문에 이에 대한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다 [4-8]. 그러나 현재 리튬이차전지에 사용되고 있는 음극물질은 주로 흑연 계열의 물질을 주로 사용하고 있다. 흑연의 이론용량은 372 mAh/g으로 단위질량당 이론용량이 높지 않은 편이며, 체적용량 또한 840 mAh/cm<sup>3</sup>으로 적은 편이다 [9-13]. 최근 흑연계 음극 소재를 대체할 물질에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 학계에서는 금속, 금속산화물 및 질화물이나 황화물과 같은 그 외의 세라믹 계열의 소재들을 응용하기 위한 연구들이 진행되고 있으며, 특히, 전이금속 또는 후전이금속 등의 다양한 족에 포함된 원소들을 함유하고 있는 물질들에 대하여 연구를 진행하고 있다 [14-20]. 최근에는 전이금속계 소재에서 확장되어 준금속 또는 전이후금속 등 13족~15족 이상의 원소들을 내포하고 있는 전극 물질에 대하여 관심이 높아지고 있는데 준금속 및 후전이금속소



재들은 높은 단위질량당 용량 및 체적용량을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 준금속 계열의 물질 중 하나인 실리콘(Si)은 매우 높은 이론 용량(3579 mAh/g)을 갖는다 [21,22]. 또한, 우리에게 잘 알려진 주석(Sn)은 가장 대표적인 후전이 금속 중 하나로 993 mAh/g의 높은 이론용량을 갖고 있다 [23]. 주석과 같은 족에 속하는 게르마늄(Ge)는 주석보다 1.5배 이상 높은 이론 용량인 1624 mAh/g을 갖는다. 게르마늄은 게르마늄이온 1개당 4.4개의 리튬이온과 합금화되는 것을 열역학적 상평형 그림으로부터 알 수 있는데, 이처럼 리튬과 합금이 가능한 원소들이 전기화학적으로 반응을 나타내고 있다. 또한, 유독성 물질로 알려져 있는 안티몬(Sb)은 주기율표에서 주석의 바로 오른쪽에 배치되어 있는 준금속 물질로 이론 용량이 660 mAh/g으로 게르마늄보다는 적은 용량을 보인다 [24-26]. 반면에, 안티몬과 같은 족에 속한 비스무스(Bi)는 다른 원소들에 비해서 상대적으로 낮은 단위질량당 이론밀도를 갖는다(386 mAh/g). 반면에, 다른 금속원소들에 비하여 매우 높은 단위체적용량을 갖는데 무려 3765 mAh/cm<sup>3</sup>로 이는 실리콘이 갖는 단위체적용량인 2190 mAh/g보다도 1.5배 정도 높다 [27-29]. 높은 단위체적용량은 한정된 체적 내에 최대한의 에너지밀도가 필요하면서도 높은 출력을 요구하는 하이브리드 및 전기자동차와 같은 대형 수송 시스템에 매우 중요한 특징으로 요구되고 있다. 점차적으로 친환경적인 이동수단의 요구에 따라 많은 연구진들이 높은 체적 용량을 갖는 물질을 적용하는 것에 대한 연구를 활발히 진행하고 있으며 비스무스도 대안 중 하나로 떠오르고 있다 [30-36]. 또한 비스

무스는 c-axis로 매우 긴 장축을 갖는 것으로 알려져 있으며 이 특징은 리튬의 탈삽입 과정의 저항을 낮추는 효과를 가져온다[37,38]. 또한, 비스무스는 리튬의 탈삽입 과정에서 발생하는 전위이력현상이 다른 금속에 비하여 그 차이가 적다[39,40]. 반면에, 비스무스는 다른 금속계 물질들 특히 리튬합금을 통하여 충방전을 하는 물질들과 같이 충방전을 하면서 부피팽창이 발생할 뿐 만 아니라, 부피 팽창 및 수축의 반복으로 인한 입자 분쇄현상이 나타난다 [41-43]. 합금 및 전환반응을 하는 많은 물질들에서 공통적으로 나타나는 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구진들이 형상을 제어하는 방법을 통하여 그 문제점을 해결하고자 노력하고 있다. 다공성 소재를 이용하여 전해질이 물질 내부까지 고르게 접촉하고 있게 하여 보다 빠르게 리튬을 전달하거나 1차원 또는 2차원 나노구조체를 이용하여 물질 내부까지 리튬이 쉽게 이동 가능하도록 하고자 하였다. 또한, 입자 표면에 카본 소재의 코팅을 할 경우에는 전도성을 높이고 부피 팽창을 억제하는 효과를 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 이에 비록 금속류에 속하지만 다른 금속들에 비해서 다소 전기전도성도 낮은 편이다. 이러한 문제점들의 해결을 통하여 전기자동차에 적용될 수 있는 전지의 개발에 대한 다양한 시도들이 보고되었다. 입자의 부피팽창을 조절하고 입자분쇄효과를 감소시키고자 표면에 카본과 같은 물질들을 코팅하는 시도들이 진행되었다. 이와 같은 카본코팅방법은 여러 방법을 통해 시행되었으며, 특히 전기전도성을 향상시키기 위하여 그래핀이나 탄소나노튜브를 이용하여 전기전도성을 높이는 시도들도 진행되었다. 예를 들어 R.

Dai 및 연구진들은  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 로부터 Bi/C 복합소재를 개발하였다.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 에 고분자를 코팅한 후 열처리를 통하여 Bi/C로 복합화 시키면  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 가 Bi로 환원되면서 나노 입자의 크기가 줄어든다. 이 때 내부에 빈 공간이 생기게 되는데 이 공간이 부피팽창을 완화시키는 역할을 하여 100 cycle 동안 408 mAh/g의 높은 용량을 나타내었다[48]. 또한, Y. Zhang 및 연구진들은 질소가 도핑된 그래핀과 비스무스 나노 입자 복합재료를 리튬이온 배터리에 적용하여 전기 전도성을 높이고 충방전에 의한 부피팽창을 완화시켰다[32].

부피 팽창 및 분쇄현상에 의한 전기적 단락을 막기 위하여 비스무스 나노 입자의 형상을 조절하는 노력들이 수행되기도 하였다. 예를 들어 J. L. Lan 및 그 연구진들은 장미 형상과 비슷한 구조의 비스무스 나노 입자를 합성하고 그 표면에 질소가 도핑된 카본을 코팅하여 전도성이 높은 물질을 합성하였다. 표면의 카본 코팅 층은 전기전도성을 높여줄 뿐 만 아니라 부피 팽창을 완화시키는 역할을 한다. 또한 장미꽃잎 형태의 구조가 적절한 공간을 형성하여 주어 마찬가지로 부피팽창을 완화시켜 주어 450 cycle의 오랜 충방전에서도 535 mAh/g의 높은 용량을 발휘하는 것으로 보고되었다[30].

본 연구에서는 새로운 방법으로 비스무스와 카본의 복합화를 시도하였다. 다공성 소재로 잘 알려져 있는 금속유기골격체(Metal-Organic Frameworks/MOF)를 이용하여 복합화를 시도하여 리튬이온전지에 적용하였다. 금속유기골격체는 매우 높은 비표면적을 갖는 3차원 구조의 다공

성 소재로 금속 클러스터와 유기골격구조가 규칙적으로 배열되어 있는 물질을 의미한다. O. Yaghi 및 연구진들이 최초로 이 물질에 금속유기골격체라는 이름을 붙인 이후 [44], 수 만개 구조의 금속유기골격체들이 제조되었다. 금속유기골격체는 연구자의 목적에 따라 적절한 금속과 유기골격체를 설계할 수 있다는 점에서 획기적인 물질로 대두되었다. 비록, 설계되어 합성된 모든 물질이 구조적으로 안정한 것은 아니기 때문에 전부 실용화하기는 어려웠으나, 특정 원소들의 경우에는 상당히 구조적인 안정성을 갖는 것으로 알려져 있다. 뿐 만 아니라, 금속유기골격체는 최대  $7,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 가능한 매우 높은 비표면적을 갖는 물질일 뿐 만 아니라 [45], 금속 및 유기골격에서 나타나는 다양한 촉매 효과[46-53], 그리고 앞서 말한 구조적 설계의 유연성에[54-56] 의하여 많은 연구진들의 관심을 받아왔다. 본 연구에서는 비스무스를 중심금속으로 하는 금속유기골격체를 이용하여 이를 탄화공정을 통해 복합화함으로써 리튬이온전지에 적용하고자 하였다. 본 연구에서는 기존에 보고된 비스무스 구조의 금속유기골격체를 응용하였다 [63]. G. Wang 및 연구진들은 비스무스를 이용한 금속유기골격체를 합성하였는데 이 물질은 기존의 금속유기골격체와는 다르게 3차원 골격구조로 격자들이 발달하지 않고, y축 방향으로 나선형으로 격자가 발달하였다. 특히, 나선형 방향은 거울상으로 대칭적으로 발달하여 나선형 구조가 영겨 있는 DNA와 같은 구조를 갖는 것으로 계산적으로 밝혔다. 이에 따라 기존의 금속유기골격체들과는 다르게 기공의 발생은 다소 적지만 구조적으로 2차원 판상 또는 나노 기둥 구조로

발달되어 있다. 이 금속유기골격체를 적절한 온도와 시간에서 열처리하면 거시적/미시적 다공성 구조의 카본셸 구조가 나타난다. 거대한 크랙과 같은 형상의 판상형 카본 구조체 내에 매우 작은 비스무스 나노 입자가 내부에 박혀 있는 형태를 갖는 이 물질은 거대한 골격체 사이의 공간뿐만 아니라 매우 작은 수나노 크기의 미세기공도 발생한 구조체로 합성이 되었다. 카본 셸로 덮여 있는 비스무스 나노 입자는 카본 셸에 의하여 부피 팽창 및 그에 의한 분쇄현상이 최소화 될 뿐만 아니라, 거시적/미시적 기공의 발생은 전해질과 전극물질과의 접촉면적을 매우 높여 리튬의 이동을 매우 효과적으로 증진시키는 역할을 하였다. 이 연구를 통하여 고속충방전이 가능하며 안정적인 고수명 특성을 갖는 이차전지 음극재료를 개발하였다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. 반응 물질

비스무스 질산염 5-수화물(Bismuth nitrate pentahydrate[ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%]), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid( $\text{H}_3\text{BTC}$ , 95%)), 디메틸에테르(N, N-Dimethylformamide(DMF, 99.8%)), 메탄올(Methanol(99.9%)), 비스무스 금속(Bismuth metal(Bi, 99.9%)), 이소불화비닐(polyvinylidene fluoride, PVDF)은 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며 추가적인 정제과정은 진행하지 않았다.

### 2.2.2. 비스무스계 금속유기골격체의 합성

본 연구에서는 기존의 보고[63]를 개선하여 좀더 빠르고 효과적으로 반응을 유도하기 위해 전자기파 반응법을 적용하였다. 먼저, 0.472g의  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  와 0.386g의  $\text{H}_3\text{BTC}$ 를 20mL의 DMF와 methanol이 1:3의 비율로 혼합된 용매에 녹인다. 20분간 초음파 세척기를 전구체들을 녹인 뒤, 용액을 테플론 통으로 옮겨담은 후 밀봉하여 전자기파 오븐에 넣는다. 반응은 120°C에서 5 시간 동안 진행하였다. 흰색의 침전물을 4,000 rpm 속도의 원심분리공정을 통하여 10분간 진행하여 회수한 뒤, DMF로 2회, methanol로 2회 동일한 조건에 원심분리를 진행하여 세척 및 정제한다. 이후 샘플을 회수하여 60°C, 진공조건에서 12시간 건조한다.

### 2.2.3. 비스무스/카본 음극재료의 제조

비스무스/카본 음극재료는 위에서 제조 및 건조된 비스무스계 금속유기골격체를 열처리하여 합성한다. Tube furnace 내에 적정량의 제조된 샘플을 넣어준다. 약 3시간 정도 불활성 기체인 질소를 순환시켜 내부를 불활성기체 상태로 만들어준다. 산소 등의 산화적 요소가 남아 있을 경우 내부의 물질이 산화될 가능성이 있기 때문에 충분히 질소순환을 시켜주는 것이 중요하다. 3시간의 질소순환공정 이후 600°C까지 30분동안 승온시켜 준 후, 5분간 600°C에서 유지시켜준다. 비스무스는 녹는점이 265°C로 매우 낮은 편에 속하기 때문에 600°C에서 오랜시간 반응을 시키거나 또는 승온시간이 너무 길어지면 내부에서 핵성장하는 입자의 성

장을 비대하게 증가시켜 입자의 크기가 너무 커지는 문제점이 발생한다. 이후, 상온까지 천천히 온도를 낮춰 준 후, 불활성기체 분위기 상태에서 3 시간 동안 상온에서 그대로 둔다. 이후 샘플을 회수하여 전극재료로 사용한 준비를 한다.

#### 2.2.4. 물질 특성 분석

물질의 형상의 분석은 전계방출 주사전자현미경(Field-emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, SUPRA 55VP/Carl Zeiss)를 이용하여 분석하였다. 카본 및 비스무스 나노입자의 구조를 분석하기 위하여 투과전자현미경(Transmittance Electron Microscope, TEM, Tecnai F20, FEI)를 이용하여 200 kV의 전압을 걸어 분석을 진행하였다. 열처리 전 후의 결정구조분석은 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction, Bruker D-5005)를 이용하여 분석하였다. X-선의 분석은 금속유기골격체의 경우,  $5-40^{\circ}$ (2 theta degree) 에서 분석하였으며, 비스무스/카본 음극소재는  $20-80^{\circ}$ (2-theta degree)에서 분석을 진행하였다. X-선은 40kV의 전압과 200mA의 전류로 조사되었다. 비스무스/카본 음극소재의 비스무스 함유량은 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA)를 이용하여 분석하였다. 합성한 비스무스/카본 음극소재의 비표면적 및 질소흡착에 관한 정보는 Micromeritics ASAP<sup>TM</sup>2020을 이용하였으며, Brunauer-Emmett-Teller(BET)를 통하여 비표면적을 확인하였다.

## 2.2.5 음극소재의 전기화학적 특성 분석

합성한 음극소재의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 CR2032 타입의 반전지를 제조하여 분석하였다. 반전극은 크게 리튬메탈전극과 작업전극으로 구성되어 있으며, 작업전극은 제조한 음극소재로 구성되어 있다. 구체적으로는 70%의 활물질, 20%의 전도성 탄소(Super P) 와 바인더(PVDF) 10%로 구성되어 있다. 잘 혼합된 슬러리를 Cu foil 위에 바른 뒤 120℃에서 8시간 건조시킨다. 반전지는 아르곤(Ar) 분위기의 glove box 내에서 조립되었다. 전해질은 1M의 육불화인산리튬(Lithium hexafluorophosphate, LiPF<sub>6</sub>)가 탄산에틸렌(Ethylene Carbonate, EC)와 탄산디에틸(Diethyl Carbonate, DEC)가 1:1 vol%로 혼합되어 있는 전해액을 사용하였다. 전기화학셀의 구동특성평가는 WBCS3000(WonA Tech, Korea)를 이용하였다. 전극의 충방전 전압범위는 0.01-3.0V에서 수행되었다. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)분석은 전압범위 0.01-3.0V에서 0.1 mV/s로 분석되었다. 전극의 임피던스 측정은 100kHz-10mHz 주파수 범위 내에서 분석하였다.

## 2.3. 결과 및 토의

### 2.3.1 음극소재의 합성 및 물성 분석

합성하고자하는 물질에 대한 전반적인 개념도를 그림 2.1에 나타내었다. 먼저, 흰색의 비스무스계 금속유기골격체를 합성하면 그림과 같은



층상 구조체가 합성된다. 이 소재를 적절한 열처리공정을 통하여 환원시키면 비스무스/카본 나노 구조체가 합성된다. 비스무스와 카본구조체가 산화되지 않게 하기 위하여 적절한 온도와 환경에서 반응을 시켜주어야 한다. 그림 2.2에는 비스무스계 금속유기골격체를 주사전자현미경 통하여 확인하였다. 비스무스계 금속유기골격체는 나노 기둥 형태의 2차원 층상구조로 이루어져 있다. 2차원 층상 구조의 나노 기둥은 합성한 물질의 미시적 내부 구조적 형상에 영향을 받은 것으로 볼 수 있다. 본 물질에 대한 최초의 보고를 한 G. Wang 및 연구진에 의하면, 금속 및 유기골격구조가 장축방향으로 나선형으로 성장하고 있다고 보고하고 있다. 그림 2.3에 나타난 것은 G. Wang 및 연구진들이 제시한 금속유기골격체의 구조로 두 개의 나선형으로 성장한 구조물들이 서로 DNA와 같이 얽

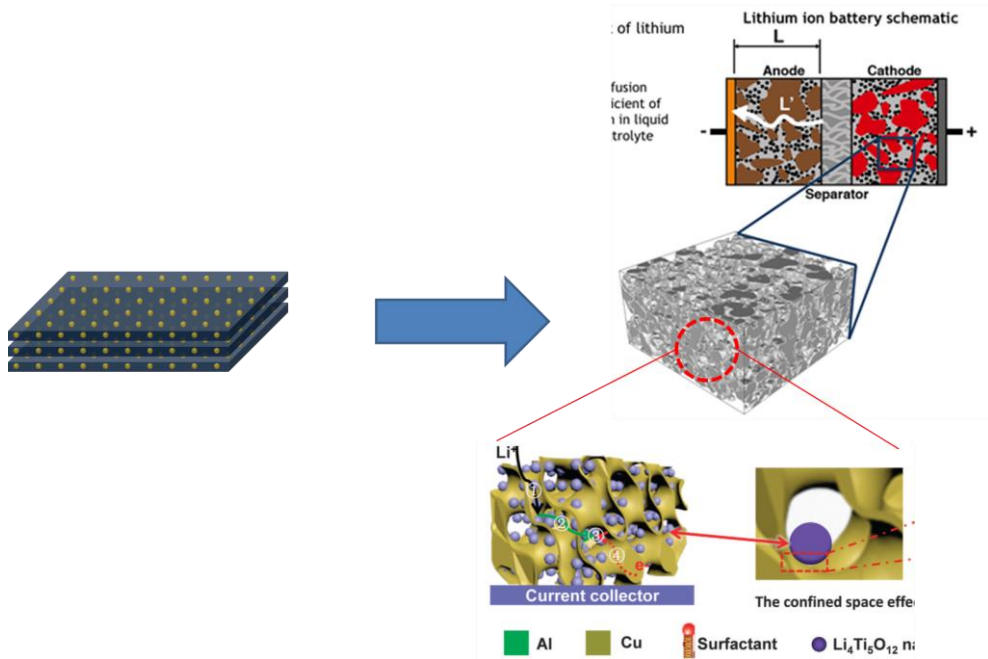


Figure 2. 1 금속유기골격체(Metal-Organic Frameworks)로부터 유도된 비스무스/카본 복합체 음극소재에 관한 개념도

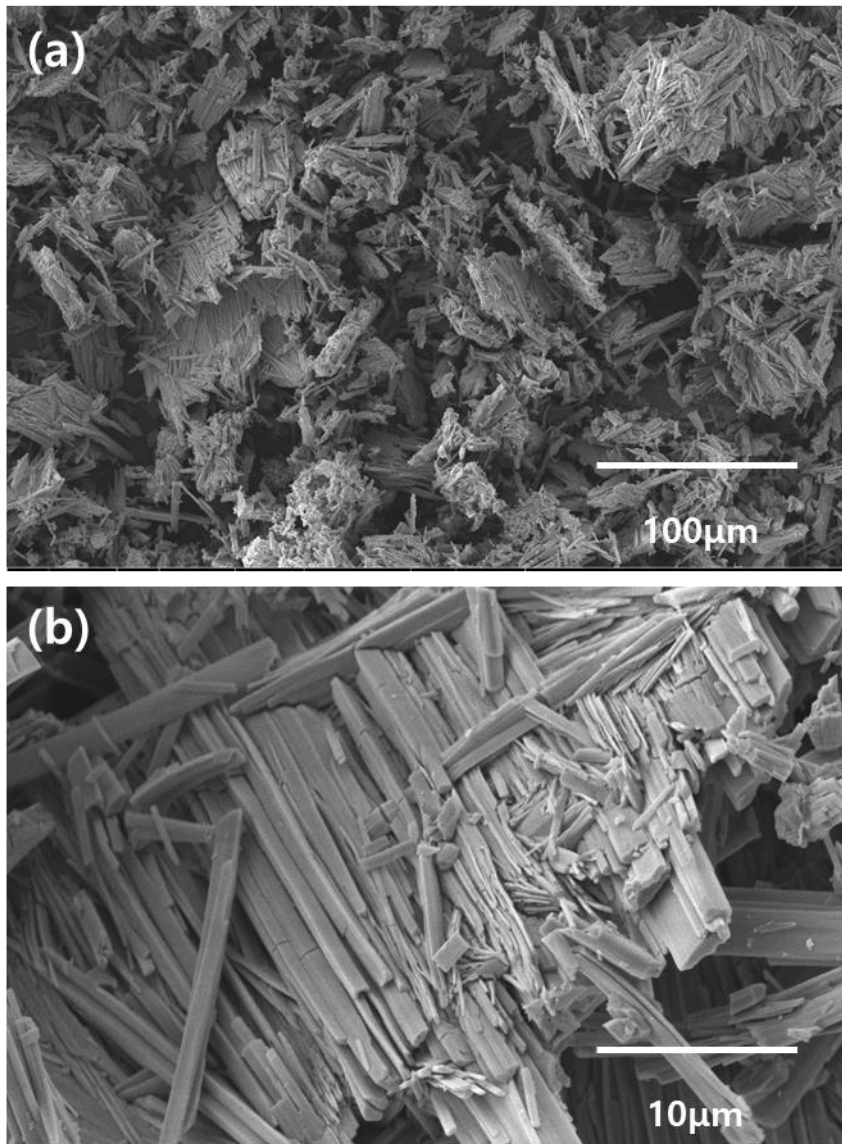
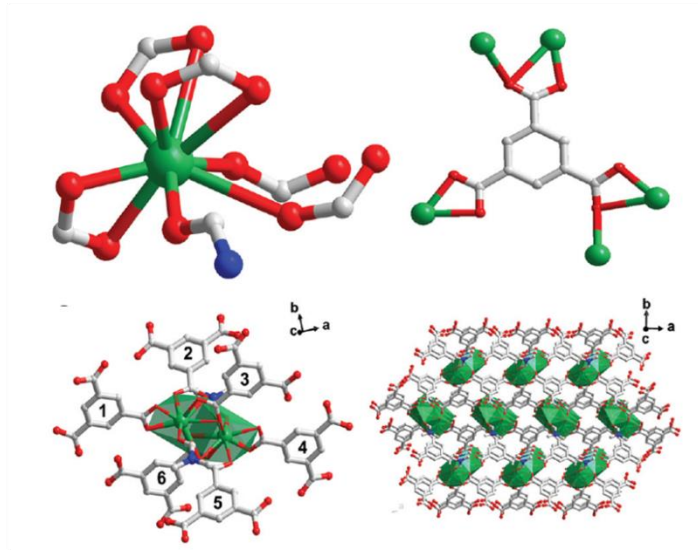


Figure 2. 2 Bi-based MOF의 주사전자현미경(SEM) 분석 이미지

혀져 있다고 보고하였다[63]. 그림 2.3.b과 같이 1차원 선형 구조체는 C 축 방향으로 유기골격간에 결합을 형성하여 2차원 평면 구조를 나타내게 된다. 이에 따라, 본 연구에서 합성 제조한 물질의 구조적 특징이 참고문헌에서 계산적으로 구조를 예측한 내용과 상당히 일치한다고 볼 수 있다. 또한, 합성 후 XRD 분석 결과를 그림 2.4에 나타내었다. 금속 유기골격체의 주요 peak들이 관찰되는 것을 통하여 전자기파를 통한 합성법으로 비스무스 금속유기골격체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 열처리 한 후 합성된 비스무스/카본 나노 구조체의 형상을 주사전자 현미경을 통하여 확인하였다(그림 2.5). 나노복합 구조체는 초기의 비스무스계 금속유기골격체의 구조의 기본 골격인 2차원 판상 구조의 특성은 그대로 유지하고 있는 것이 그림 2.5.a에서 확인되었다. 그러나, 물질이 수축하면서 거대한 크랙이 발생한 것과 같이 카본 구조체 간에 약 100~200 nm 정도의 골격이 발생한 것을 확인하였다. 이와 같은 구조적 특징은 물질의 공극을 따라 더 광범위하게 전해질과 접촉함으로써 리튬의 이동을 훨씬 용이하게 해주는 효과를 가져올 수 있을 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 예로, 리튬이온전지 및 다양한 에너지디바이스에서 금속폼(metal foam)이나 역오팔(inverse opal)구조를 전극구조에 활용함으로써 전극재료와 전해질의 접촉면적을 넓혀주는 기술들이 개발되었다 [64,65]. 구체적으로 내부 기공의 특성을 살펴보기 위하여 질소흡착법을 통한 기공의 비표면적 분석 및 기공크기 분석을 시행하였다. 그림 2.6에

(a)



(b)

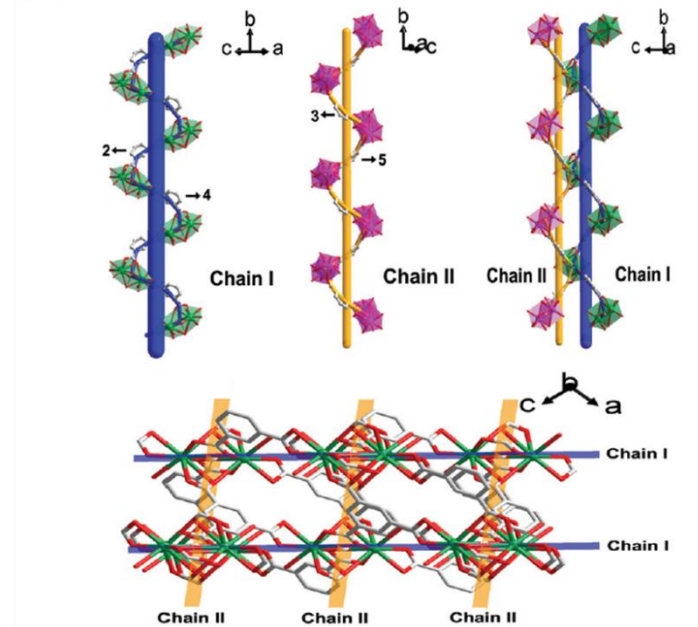


Figure 2. 3 Bi-based MOF의 골격구조 모식도, Adapted from G. Wang et al., Dalton Trans, 2015 44 16238

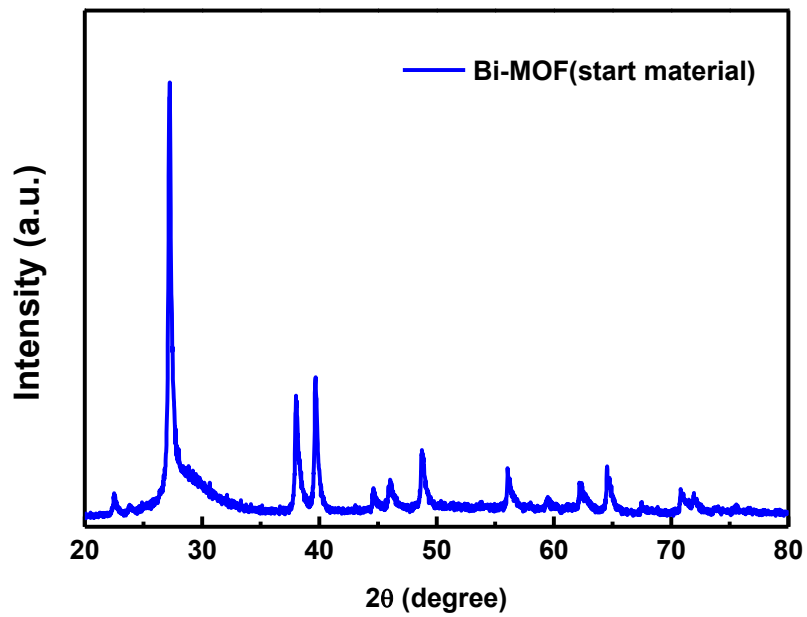


Figure 2. 4 Bi based MOF의 X-ray 회절 분석

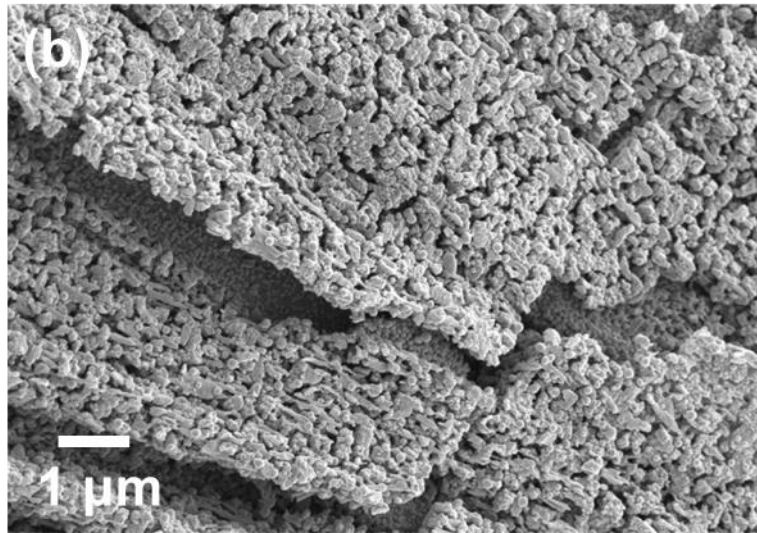
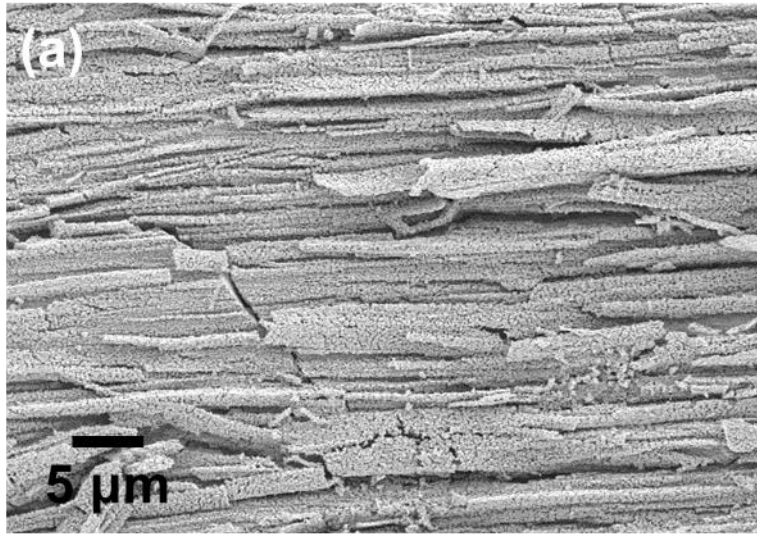


Figure 2. 5 Bi-based MOF를 열처리(600°C) 한 후 주사전자현미경(SEM) 분석

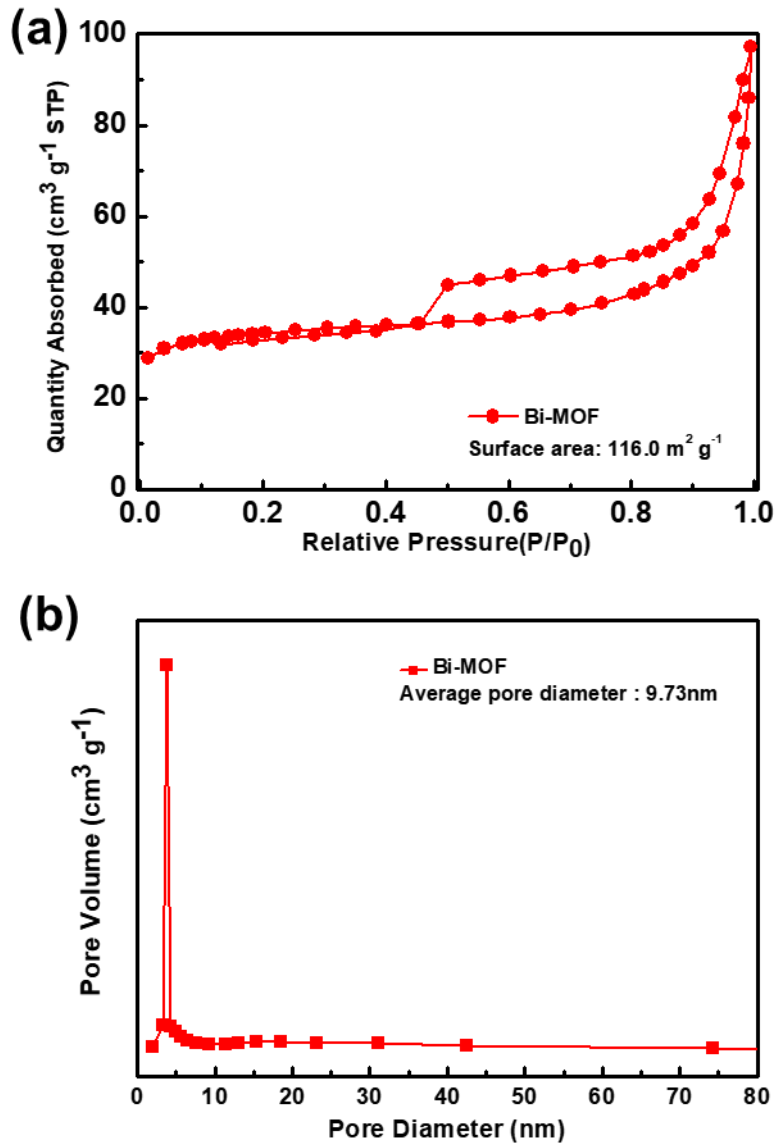


Figure 2. 6 비스무스/카본 복합체의 질소흡착곡선 및 기공분포도



는 질소흡착곡선 및 기공크기분포도에 대한 결과를 도시하였으며, Brunauer-Emmeett-Teller(BET) 계산을 통하여  $116 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 것으로 확인되었다. 졸-겔 법 등을 통하여 합성된 메조기공의 나노금속산화물 등의 기공크기와 비슷한 기공크기를 갖는 것으로 질소흡착곡선의 낮은  $P/P_0$  영역에서 질소가 흡착되는 것을 통해 메조크기의 기공이 발달하였음을 추측할 수 있다. 또한, 질소흡착곡선에서 높은  $P/P_0$  영역에서도 질소의 흡착영역이 발달하는 것으로 보아 매우 큰 거대기공이 발달하였음을 추측할 수 있으며, 이는 앞서 확인한 주사전자현미경의 카본 구조체 사이의 골에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 그림에서 나타나는 흡착등온선의 히스테리시스로부터 물질의 내부에 미세기공이 발달한 것을 또한 유추할 수 있다. Barret-Joyner-Halenda(BJH) 계산을 통하여 물질의 미세기공의 분포를 확인한 결과를 그림 2.6.b에 나타내었다. 이 결과를 통하여 9.7nm의 크기를 갖는 미세기공이 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과들을 통하여 비스무스/카본 나노구조체가 미세 및 거대기공이 고르게 발달하여 있는 구조체가 합성되었음을 확인하였다.

투과전자현미경의 분석을 통하여 나노구조체 내의 입자의 형태, 분포, 카본겹질의 구조적 특징을 확인하였다(그림 2.7). 그림 2.7.a에는 2차원 판상 구조의 비스무스/카본 나노구조체의 형상을 투과전자현미경으로 확인한 결과를 도시하였다. 카본 구조체 내부에 고르게 박혀 있는 비스무스 나노입자들을 확인할 수 있었으며, 상당히 많은 양의 입자들이

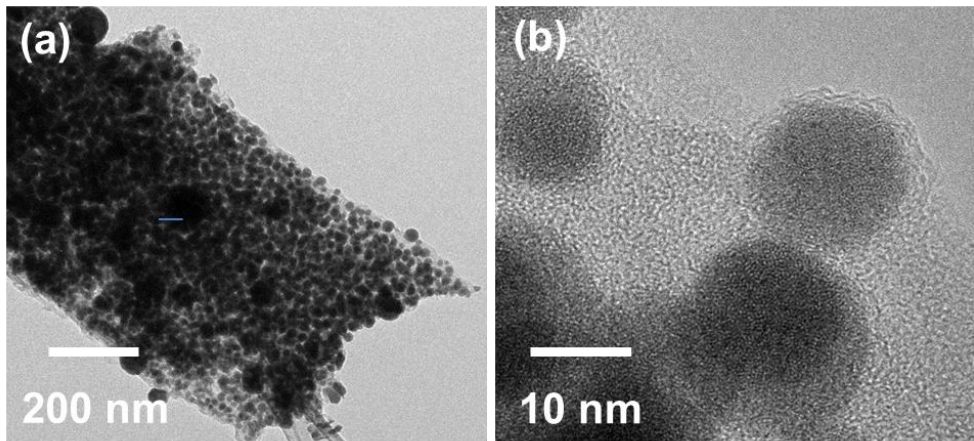


Figure 2.7 비스무스/카본 복합체를 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 이미지

고르게 분산되어 있는 것을 확인하였다. 입자는 대략 10-50nm 정도의 크기를 갖는 구체로 크기는 100nm 내까지 성장한 입자들도 있다. 그림 2.7.b의 그림과 같이 비교하여 보면 입자들이 군집을 이루어 응집되지 않고 고르게 카본 구조체 내에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 비스무스 나노 입자 사이에는 카본구조체들로 채워져 있으며 그 간격은 약 5nm 정도 되는 것으로 보인다. 투과전자현미경 분석을 통하여 매우 작은 나노입자들이 고르게 카본 구조체 내에 고르게 분산되어 있음을 확인하였다. 내부에 합성된 나노입자에 대한 정보를 확인하기 위하여 energy dispersive spectrometer(EDS)분석한 결과를 그림 2.8에 도시하였다. 녹색 점은 비스무스 원소를 나타내고, 붉은 색 점은 탄소를 나타낸다. EDS의 질량 비율 분석 결과를 통하여 비스무스와 탄소원자의 비율이 각각 74% 및 24% 함유되어 있음을 확인하였다. 투과전자현미경 결과 및 투과전자현미경의 EDS 분석부터 합성된 비스무스 나노 입자가 탄소구조체 내에 고르게 응집되지 않고 분산된 것을 확인하였다.

투과전자현미경으로부터 비스무스원소가 함유되어 있는 나노 입자가 합성된 것을 확인하였다. 정확한 나노입자의 결정구조와 성질을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)를 수행하였다. 그림 2.9로부터 합성한 물질이 6방정계 구조의 비스무스 금속임을 확인하였다. 비스무스의 각각 (012), (104), (110), (202), (024)의 면들이 잘 발달된 것이 확인되었다. 또한, 20-30 $\theta$ 에서 광범위한 피크가 관찰되었는데 이는 카본구조체로부터 기인하는 것으로, X-선 회절 분석을 통하여 투과전자현미경에서

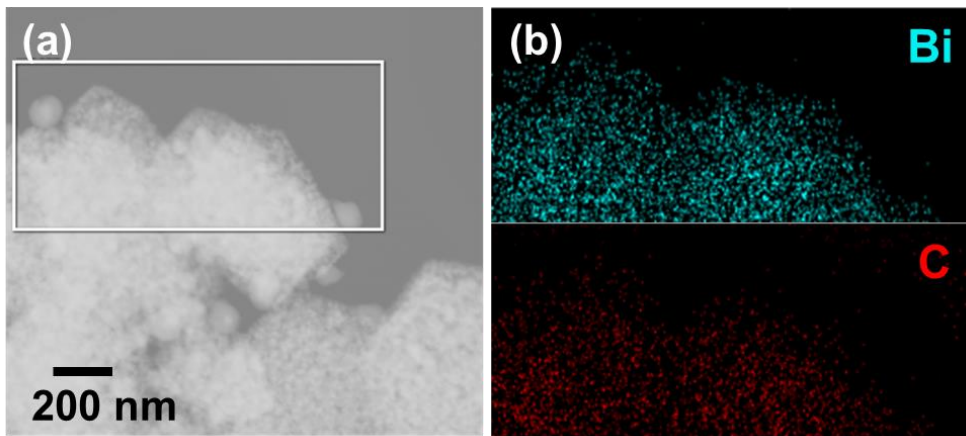


Figure 2. 8 비스무스/카본 복합체에서 비스무스 및 탄소의 원자 분포 형태를 투과 전자현미경 EDS 분석으로 확인한 결과

확인한 구형의 나노 입자는 비스무스 금속으로 합성 시에 산화에 의한 비스무스 산화물이 발생하지 않았음을 확인하였다. 또한, 앞서 투과전자 현미경의 분석으로부터 비스무스 원소가 물질 내에 74% 함유되어 있음을 확인하였는데 이로부터 비스무스 금속이 물질의 74%비율로 함유되어 있는 것으로 유추할 수 있다. 좀 더 구체적으로 비스무스 금속의 비율을 열중량분석(TGA)을 통하여 계산하였다. 그림 2.10에 도시한 열중량분석 결과 약 300-400℃ 에서 급격한 중량감소는 표면의 카본 구조체가 산화되는 현상에 의한 것이다[66]. 약 200-300℃ 사이에서는 약간의 질량 증가가 관찰된다. 약 5% 내의 질량 증가는 열중량분석 중에 비스무스가 비스무스 산화물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 산화되면서 나타나는 현상인 것으로 알려져 있다[30]. 비스무스의 함유량을 아래와 같은 계산과정을 통하여 확인한 결과 73%의 비스무스가 비스무스/카본 나노구조체 내에 존재하는 것으로 확인되었다

$$\text{Bi(wt\%)}=100 \times \frac{\text{Molecular weight of Bi} \times 2}{\text{Molecular weight of Bi}_2\text{O}_3} \times \frac{\text{Final weight of Bi}_2\text{O}_3}{\text{Initial weight of Bi/C}}=71.7\%$$

Molecular weight of *i* : 208.98g/mol

Molecular weight of *i*2O3 : 465.957g/mol

Final weight of *i*2O3 : 3.18g

Initial weight of *i/C* : 3.98g

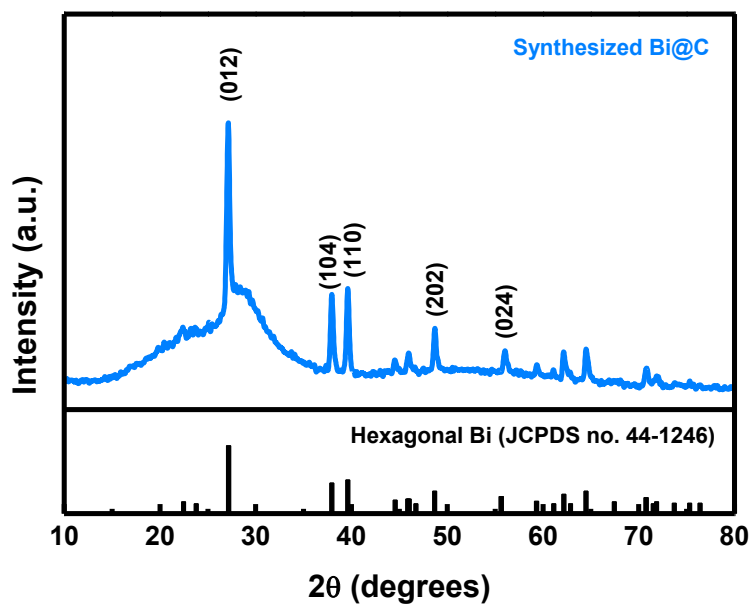


Figure 2. 9 비스무스/카본 복합체의 X-ray 회절 분석

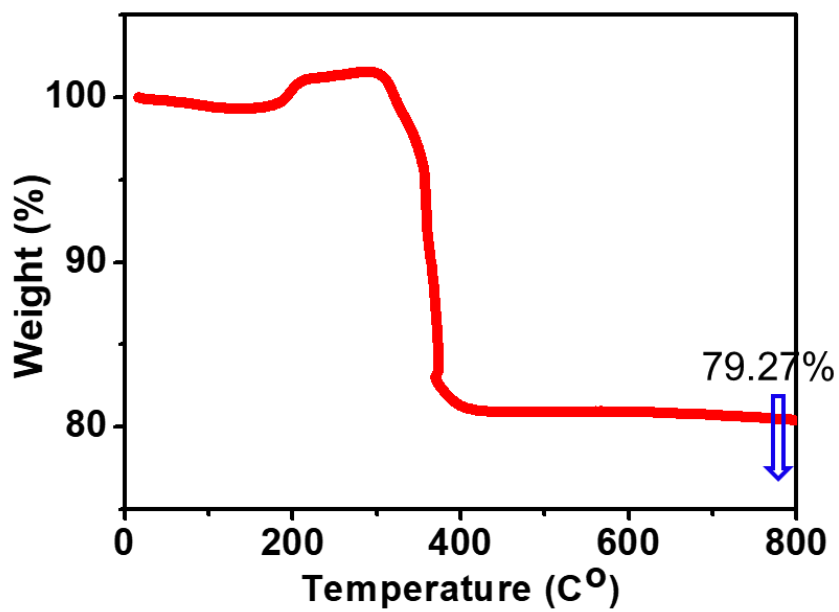


Figure 2. 10 비스무스/카본 복합체의 열중량분석(TGA)

### 2.3.2 전기화학적 분석

비스무스/카본 나노구조체를 리튬이온전지에 적용하여 전기화학적 특성을 평가한 그림 2.11에 도시하였다. 그림 2.11.a에는 일정 속도로 전압을 변화시키면서 나타나는 전류량의 변화를 분석하는 기법인 순환전류전압법 결과곡선을 도시하였다. 실험은 0.2 mV/s의 일정전압으로 0-3.0 V(Li<sup>+</sup>/Li)범위 내에서 진행되었으며, 총 1-3 사이클의 리튬 충방전 과정동안 발생하는 전류의 변화를 관찰하였다. 0.59V와 0.76V에서 두개의 산화환원반응(redox couple)이 리튬의 삽입반응에서 관찰되었다. 리튬의 삽입과정에서 발생하는 두 개의 산화 피크는 각각 비스무스 금속이 리튬과 합금화되면서 LiBi와 Li<sub>3</sub>Bi로 상전이가 일어나면서 나타나는 전류의 발생으로 인한 피크로 리튬과 비스무스의 상평형 그림(그림 2.12)에서 나타나는 상전이 결과와 같음을 확인할 수 있다[39,68]. 리튬의 빠져나오는 과정에서 발생하는 전류는 0.93V에서 급격히 증가하는데, 이는 Li<sub>3</sub>Bi가 거의 중간 단계를 거치지 않고 빠르게 비스무스로 산화되는 것으로 추측할 수 있다. W. Xiaming 및 연구진들은 Li<sub>3</sub>Bi와 LiBi의 리튬이 빠져나가면서 발생하는 산화전위가 매우 근접한 영역에서 거의 동시에 발생한다고 주장하여 순환전류전압법의 산화 피크가 광범위한 피크로 나타난다고 주장하였다. 첫 사이클에서 고체 전해질 인터페이스(Solid Electrolyte Interface, SEI)가 형성되는 충방전 과정을 거치고 난 후, 두 번째와 세 번째 사이클에서는 충방전에 따른 순환전류전압곡선이 거의 일치하여 나타나는 것을 확인하였다. 반면에, 그림 2.13에 도시한 것과



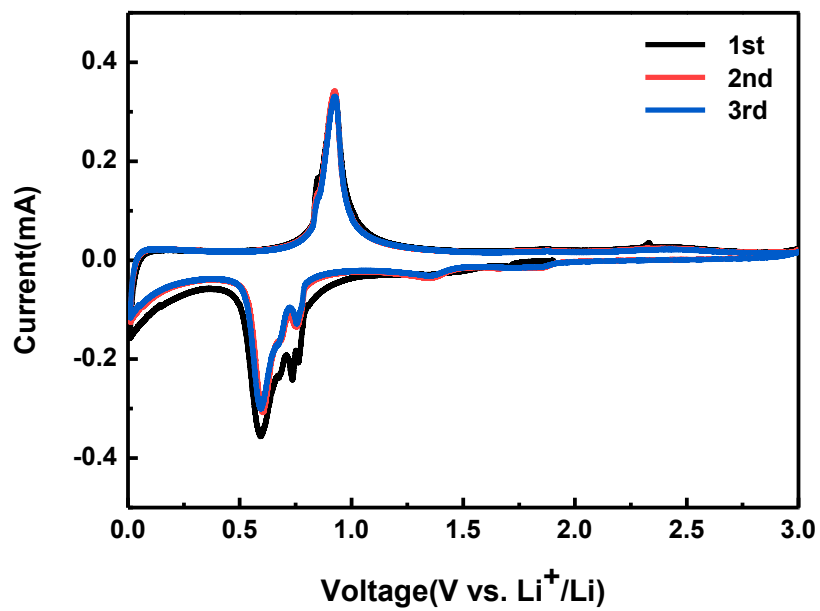


Figure 2. 11 비스무스/카본 복합체를 적용한 리튬이차전지 1-3 회 충방전시 CV

같이 상용 비스무스 금속전극은 산화환원반응 피크가 충방전 회수가 증가함에 따라 점점 이동하는 것이 확인된다. 금속유기골격체로부터 유도된 비스무스/카본 나노구조체가 상용비스무스 금속전극보다 전기화학적 산화환원반응에서 훨씬 안정적인 이유는 표면에 생성된 카본 구조체의 영향으로 이해할 수 있다. 전극의 전위평탄면(Voltage Plateau)을 확인하기 위하여 전위 프로파일(Voltage Profile) 곡선을 그림 2.14에 도시하였다. 그림 2.14.a 에는 100 mA/g으로 전류를 충방전할 때 나타나는 전위변화 및 전극의 용량을 각각 1, 2, 3, 10, 30, 50 회의 충방전 결과에 대하여 도시하였다. 첫 사이클에서 나타나는 충방전 용량은 각각 1,139 mAh/g 및 675 mAh/g으로 나타났으며 쿨롱효율은 59%로 매우 낮다. 이는 일반적으로 금속 및 금속산화물을 이용하는 음극 물질이 합금 및 전환반응 시 나타나는 전해질과 표면에서의 반응에 의한 SEI 형성반응에 의한 것으로 알려져 있다 [69,70]. 초기의 충방전을 3회 반복하는 동안에서 나타나는 전위평탄면과 순환전류전압곡선에서 나타나는 전류전압피크가 서로 잘 일치한다. 50 회 및 100 회의 충방전을 진행한 후에도 여전히 전위평탄면이 유지되어 용량을 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 반면, 그림 2.14.b에는 상용 비스무스 전극의 전위용량곡선을 충방전 전류 100 mA/g으로 0.01-3.0 V(Li<sup>+</sup>/Li) 전압범위 내에서 분석한 결과를 도시하였다. 상용 비스무스의 경우에는 충방전에 따른 용량감소가 매우 급격하게 나타나고 약 20회 정도 충방전을 진행하면 전위평탄면이 거의 사라진다. 그래프에 삽입된 그림은 충방전 10회에서 20회

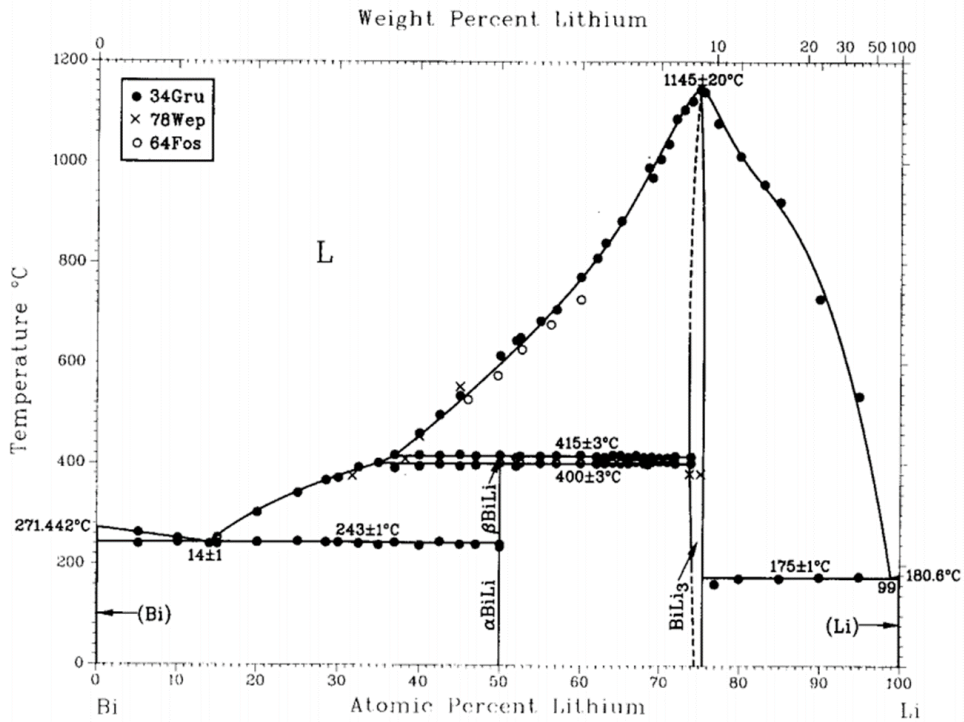


Figure 2. 12 비스무스-리튬의 상평형 그림(Phase diagram), Adapted from J. Snagster et al., Journal of Phase Equilibria, 1991, 12(4)

사이에 나타나는 전위평탄곡선을 확대한 것으로 용량영역은 0-150 mAh/g, 전위영역은 0.4-1.0V(Li<sup>+</sup>/Li) 범위 내에서 5, 10, 15, 20, 23, 25, 27, 29, 30회로 나누어서 확대한 것이다. 삽입된 그림을 보면 10-20회 사이의 충방전 과정 동안 전위평탄면 초기에 저항이 발생하여 전압강하가 나타나는 것이 보인다. 전압강하는 상용 비스무스 전극에서 직접적으로 전해질과 접촉하고 있는 비스무스 금속과 전해질의 부반응 생성물에 의한 것과 비스무스 금속이 리튬과의 합금화 반응과 탈합금화 반응으로 인한 입자의 분쇄화 과정에 의한 것으로 볼 수 있다. 분쇄화과정은 방전시 합금화와 충전 시 재핵성장 과정으로 인하여 전극 물질의 재구조화가 발생하면서 활물질이 전극으로부터 떨어져서 전기적으로 단선이 되어 전류의 흐름을 원활이 공급받지 못하는 현상이 발생한다. 즉, 외부에서 들어오는 전류를 받아들이는 입자의 양이 줄어들면서 초기에 전류가 의한 저항이 발생하게 되고 이에 따라 전압강하가 발생하는 것으로 볼 수 있다. 또한, 충방전과정이 진행되면서 전해질과 금속물질의 부반응에 의한 부산물이 표면층에 계속 흡착되면서 리튬의 이동속도에 제한을 주게 되어 더욱 저항을 증가시키게 된다고 볼 수 있다.

이에 구체적으로 충방전에 따른 비스무스/카본 나노구조체의 안정성을 확인하기 위하여 100 mA/g의 전류밀도로 200회 충방전을 진행한 결과를 그림 2.15에 나타내었다. 동일한 조건에서 상용 비스무스 전극 테스트를 진행한 결과도 같은 그림 내에 표현하였다. 그림 내의 붉은 색 선은 비스무스/카본 나노구조체를, 검은 색 점은 상용비스무스 전극을

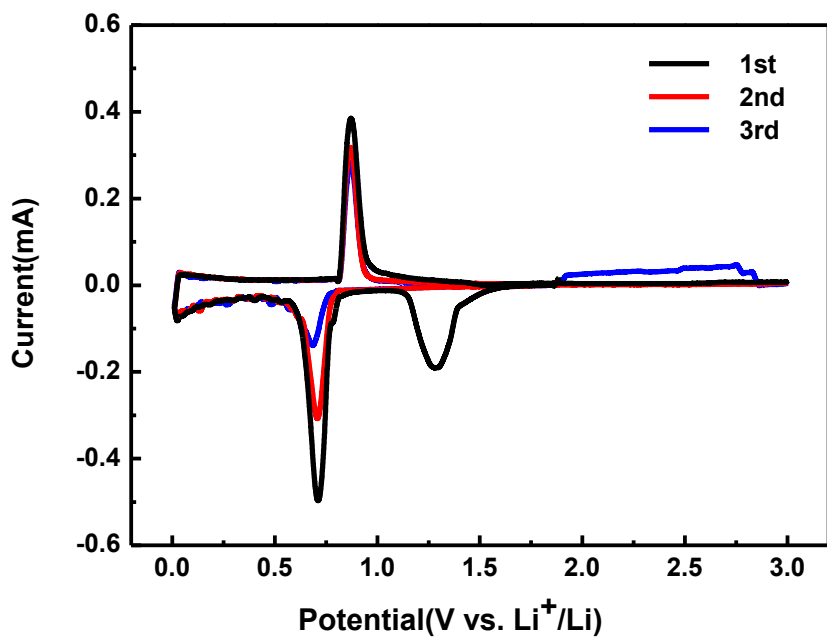


Figure 2. 13 비스무스 상용 전극을 1-3회 충방전했을 때의 CV곡선

의미한다. 상용 비스무스 전극은 용량이 급격히 감소하여 약 30회의 충방전 사이클 후에 거의 용량을 발현하지 못하고 있다. 반면에, 비스무스/카본 나노구조체의 경우에는 100 회에서 556.1 mA/g의 높은 용량을 유지하고 있다. 이는 기존의 다른 비스무스/카본 복합체에 대한 몇몇의 연구진들이 개발한 물질보다도 우수한 것으로 확인되었다(표 2.1). 이와 같이 우수한 충방전 특성 및 안정성은 카본구조체로부터 기인하며, 부피 팽창에 의한 분쇄과정에서 발생할 수 있는 전극으로부터 분리되지 않도록 카본껍질형태로 보호하여 전극을 안정적으로 유지해주고 동시에 SEI의 형성을 제어해주기 때문이다[71]. 그리고 비스무스 나노 입자를 둘러싸고 있는 카본 구조체는 전기전도성을 높이는 효과를 나타내어 용량을 증가시키고 저항을 낮추는 역할을 할 뿐 만 아니라, 일부 리튬을 흡착하는 효과로 용량이 좀더 증가하는 것으로 알려져 있다[72]. 또한, 표면에 형성된 좋은 SEI의 경우 가역적으로 전환되어 리튬의 흡착용량을 증가시킨다는 보고도 있다[73]. 특이한 점 중에 하나는 비스무스/카본 나노구조체는 충방전이 진행되면서 용량이 증가되는 현상이 나타나는 데, 이는 비스무스가 충방전되면서 나노입자화되는 현상이 발생하는데, 이는 일반적으로 금속 또는 금속산화물의 합금과 전환반응과 같이 새로운 상을 형성하는 물질에서 주로 나타나는 현상으로 나노입자화된 활물질의 활성화가 높아지기 때문이다[14]. 이와 같은 현상에 대해서 S. Laruelle 및 연구진들은 표면에 생성된 젤형상의 SEI가 추가적인 용량을 발현하는데 기여한다는 보고도 하였다[74].

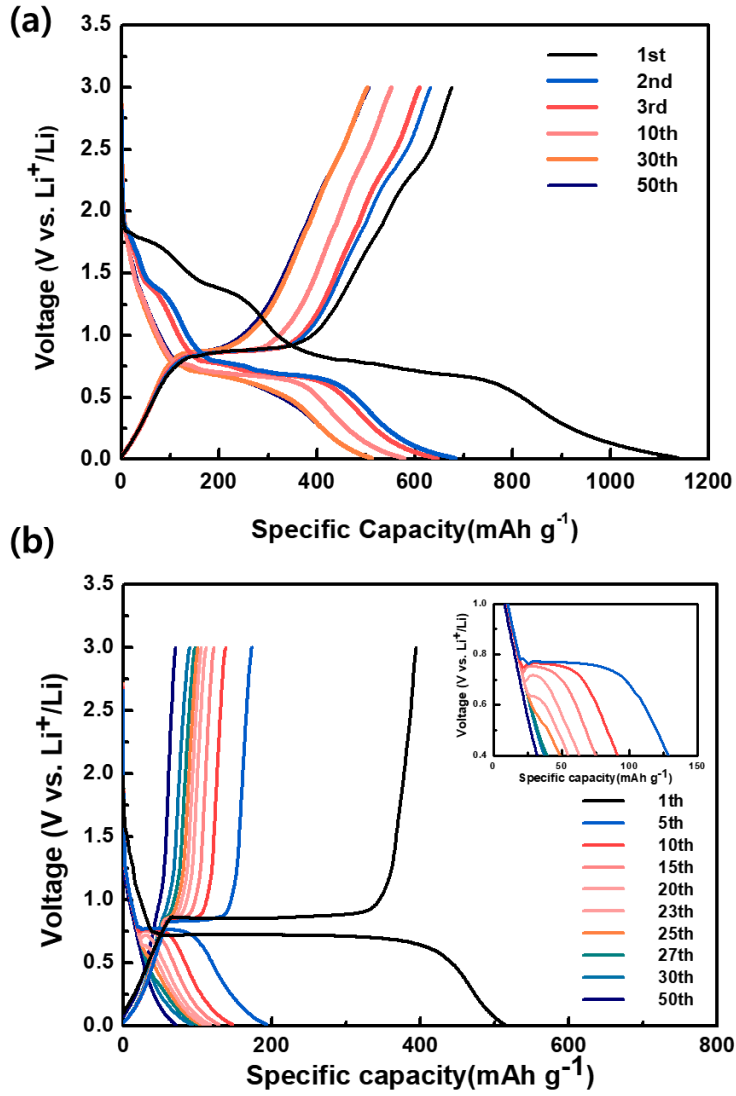
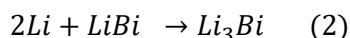
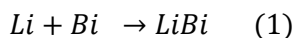


Figure 2. 14 전위-용량 곡선 (a) 비스무스/카본 복합체 (b) 비스무스 상용 전극, 삽입그림: 0.4-1.0V 확대

그림 2.15.b. 에는 비스무스/카본 나노구조체 전극으로 이루어진 리튬전지의 전류밀도에 따른 용량 변화를 나타내었다. 전류밀도는 50 mA/g부터 1,000 mA/g까지 5 회씩 충방전을 하며 변화하는 양상을 확인하였다. 비스무스/카본 나노구조체는 매우 좋은 속도 특성을 보였는데, 각각의 전류밀도에서 676.1, 562.0, 468.2, 366.7, 308.4 mAh/g의 용량특성을 나타내었다. 이후 100 mAh/g로 충방전의 전류밀도를 회복하였을 때 용량은 554.7 mAh/g으로 회복하였다. 반면, 비스무스 상용 전극의 경우에는 높은 전류밀도에서 리튬이온이 거대 입자 내로 삽입될 때 이동저항이 발생하면서 급격한 용량감소가 발생하는 것으로 판단된다. 미세기공과 거대기공의 혼합형태로 제조된 비스무스/나노 구조체는 카본 구조체가 갖는 거대 골공 사이 뿐 만 아니라, 매우 작은 미세기공까지 전해질 및 리튬이 근접하여 매우 효과적으로 리튬의 탈삽입이 이루어질 수 있도록 구조적으로 돕는 역할을 하는 것으로 판단된다.

리튬의 이동과정에서 발생하는 결정구조적인 변화를 통하여 전기화학적 변화를 해석하고자 *in-situ* X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. 앞서 상평형 그림(phase diagram)으로부터 LiBi와 Li<sub>3</sub>Bi의 합금이 존재하는 것을 확인한 바 있다. 전기화학반응을 통해서 리튬은 아래와 같은 두 가지 반응을 통하여 합금이 형성된다.





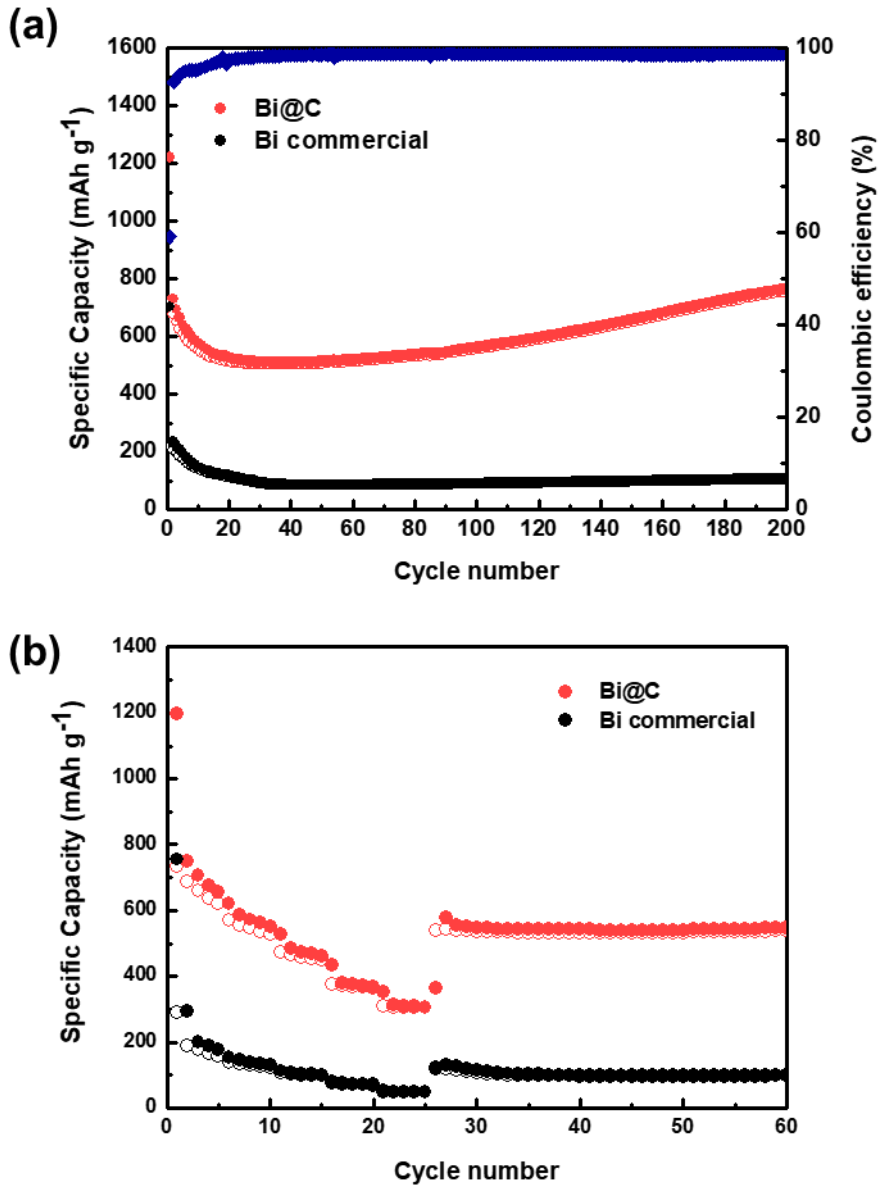


Figure 2. 15 비스무스/카본 복합체 및 비스무스 사용전극의 (a) 충방전테스트 (100mAh/g), (b) C-rate 테스트

그림 2.16.에 *in-situ* XRD를 분석한 결과를 도시하였다. 좌측은 20-60  $\theta$  degrees 범위에서 1회 및 2회에 대한 충방전 결과를 전체적으로 도시하였다. 충방전 시에 영향을 받지 않는 36.6, 43.6 50.8°에서 나타나는 피크는 Cu 전극과 같이 *in-situ* XRD 셀로부터 나오는 피크이다. 바로 오른쪽에는 피크의 주요변화를 확인하기 위하여 20-30°에서 나타나는 피크의 변화를 확대하여 도시하였다. 리튬이 충전되는 과정은 앞에서 확인한 순환전류전압법(CV)과 일치하는 것을 볼 수 있었는데, LiBi와 Li<sub>3</sub>Bi가 형성될 때 나타나는 전류세기의 증가와 XRD의 피크 변화가 상당히 잘 일치하고 있다. 0.76V에서 비스무스 금속 피크는 매우 느리게 감소하고 동시에 LiBi 피크가 동시에 나타나고 있다. 전기화학반응이 더 진행됨에 따라, 식 (2)에 나타낸 것과 같이 한 개의 LiBi와 Li이온 두 개가 반응하여 LiBi의 피크가 사라지고 0.59V에서 Li<sub>3</sub>Bi의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 리튬이 삽입되는 과정에서 반응에 참여하지 않는 비스무스가 거의 없이 모든 비스무스가 반응에 참여하였다는 것을 확인할 수 있다. 한편으로, 순환전류전압법의 결과에서 산화 반응에 관련된 피크는 0.93V에서 광범위한 넓이의 피크가 발생하는 것이 확인되었다. 환원 반응에서 (1)과 (2)의 반응이 각각의 전위에서 발생하는 것에 비해, 산화 반응에서는 확연하게 구분되지 않는다. *in-situ* XRD 분석에서 0.93V 영역의 결정구조에서부터 리튬이 탈리되는 과정에 대한 정보를 확인하였다. 리튬이 탈리되는 과정에서 우리는 Li<sub>3</sub>Bi가 LiBi로 산화가 되는 (2)과정 이후에 LiBi가 비스무스로 산화되는 (1)단

Materials	Curent density (mA/g)	Cycle numbers	Capacity (mAh/g)	References
Bi/C nanocomposites	100	100	300	C. Park et. al., J. Power Sources 2009, 186, 206-210
Bi@C microspheres	100	100	290	F. Yang et al., Chem. Eur. J. 2016, 22, 2333-2338
Bi@C core-shell nanowires	100	100	408	R. Dai et al., Nanoscale, 2014, 6, 13236-13241
N-doped graphene/Bi nanocomposite	50	10	390	Y. Zhang et al., Ionics, 2017, 23, 1407-1415
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @N-doped graphene hydrogel	200	200	417	W. Fang et al., J. Power Sources, 2016, 333, 30-36
Bi@N-C nanocomposite	200	450(at 100)	535(nearby 400)	J. L. Lan et al., ChemistrySelect, 2017, 2, 7178-7184

**Table 2. 1** 비스무스 계 나노 복합소재에 대한 비교, Adapted from J. L. Lan et al., ChemistrySelect, 2017,2 7178

계로 진행될 것이라고 일반적으로 생각할 수 있다. 그러나 20-30°에서 나타나는 결정변화를 확인하여보면 0.93V의 전위평탄면이 시작하면서 LiBi의 피크가 나타나기 시작하지만 여전히 Li<sub>3</sub>Bi가 존재하고 있음을 볼 수 있을 뿐 만 아니라, 비스무스 금속의 피크가 동시에 나타나기 시작하는 것을 확인되었다. 또한, 전위평탄면이 끝나는 시점에서 거의 동시에 Li<sub>3</sub>Bi와 LiBi가 사라지고 비스무스 금속의 피크만 있는 것이 확인되었다. 이로부터 리튬이 탈리되는 과정은 리튬의 삽입과정과 다소 다르게 (1)과 (2)의 역반응이 거의 근접하거나 동일한 전위에서 발생하여 동시에 반응이 진행될 가능성이 있음을 제안할 수 있을 것이라 생각한다.

그림 2.17에는 비스무스/카본 나노구조체의 고속충방전에 따른 비용량의 변화를 도시하였다. 리튬을 충방전하는 전류밀도는 3A/g으로 10C에 가까운 전류밀도로 충방전을 시도하였다. 전압범위는 0.01-3.0V로 앞서 실험한 결과들과 같은 전압범위에서 실험을 진행하였으며, 대조군으로 상용 비스무스 전극을 이용하여 동일한 조건에서 셀 테스트를 진행하였다. 충방전 회수는 1000회를 진행하였으며 그림에서 나타난 것과 같이 1000회의 반응에도 매우 안정적으로 셀이 구동되고 있음을 확인할 수 있다. 매우 높은 전류밀도임에도 불구하고 비용량의 감소가 매우 적으며 50회의 충방전 진행 후에는 이론용량과 거의 근접한 308.13 mAh/g의 높은 용량을 나타내고 있다. 1000회의 충방전을 수행한 이후에도 용량 곡선을 보면 매우 안정적으로 셀 수명이 연장되고 있는 것이 확인된다. 이에 따라 전기화학반응이 진행될 때 전극이 매우 안정적으로

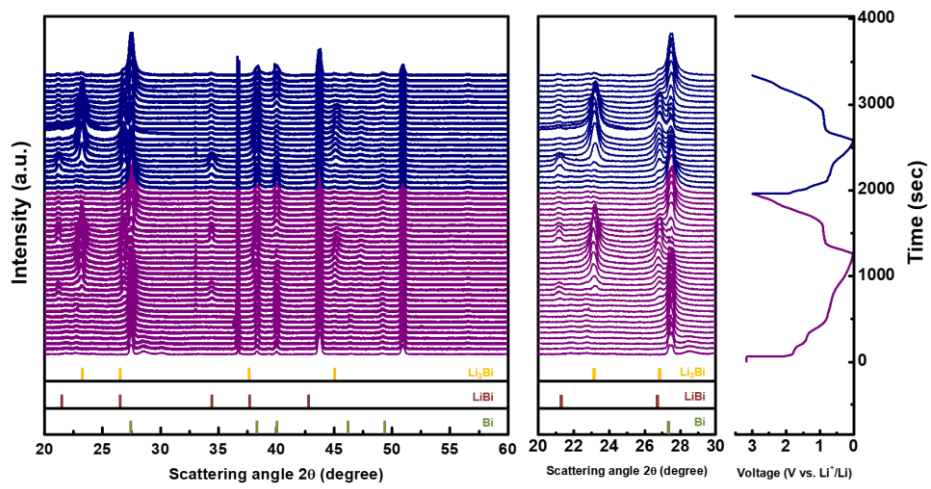


Figure 2. 16 비스무스/카본 복합체의 충방전 1-2회 진행 시 전기화학적 변화의 발생에 따른 결정학적 변화를 *in-situ* XRD 분석으로 분석한 결과

유지되고 있는 것을 유추할 수 있다. 이와 같은 안정성으로 1000 회의 충방전 이후에도 200.06 mAh/g 정도의 용량을 여전히 나타낼 수 있는 것으로 보인다. 이는 거의 100 회의 충방전 당 9 mAh/g의 매우 작은 양의 용량감소가 발생하는 것으로 충방전 안정성이 매우 높은 것으로 볼 수 있다. 이와 같이 고속충방전에서도 전극이 안정적으로 유지될 수 있는 이유는 비정질 카본 구조체가 리튬의 이동을 거의 방해하지 않을 만큼 5nm 정도의 적절한 두께로 덮여 있으며, 비스무스가 전해질과의 부반응에 의해 전기적특성이 감소하는 문제점을 해결하였기 때문으로 판단된다. 또한, 부피팽창을 억제하여 구조적으로 안정하게 되면서

전극과의 분리현상도 해결한 것으로 이해할 수 있다. 좀 더 구체적인 확인을 위하여 각 용량별 voltage profile 곡선을 그림으로 나타내었다. 그림 2.18.a에는 상용 비스무스 전극의 3A/g에서 나타나는 전위용량 곡선을 도시하였다. 낮은 전류밀도로 충방전 할 때와 마찬가지로 상용 비스무스 전극에서는 매우 큰 전압강하가 발생하며 매우 빠르게 용량의 감소가 나타났다. 반면에, 그림 2.18.b에는 비스무스/카본 나노구조체의 전위용량곡선을 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 회의 충방전 시에 그려지는 전위용량곡선을 도시하였다. 고속으로 충방전을 하고 있지만 전위평탄면 전반부에서 발생하는 저항이 거의 확인되지 않는다. 그리고 매우 높은 전류밀도에도 불구하고 10 회의 충방전시에 리튬의 반응 전압이 거의 차이가 나타나지 않는다. 100 mAh/g으로 충방전했을 때 반응 전압은 각각 0.76V, 0.59V이었다. 3 Ah/g으로 전류밀도를 30배 증가시켰을 때의

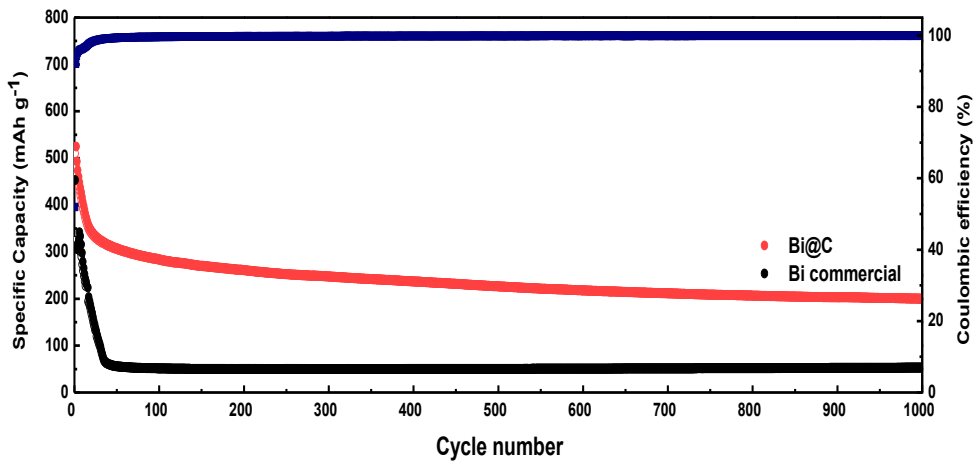


Figure 2. 17 비스무스/카본 복합체 및 비스무스 상용전극을 3A/g으로 1000회 충방전 테스트 결과 및 쿨롱효율

반응전압은 각각 0.72V, 0.59V로 반응 (1)은 0.05V 감소하였고 반응 (2)는 거의 전압강하가 발생하지 않았다. 이는 심지어 상용 전극에서도 10회째 반응에서 거의 동일하게 나타난다. 이로부터 고속충방전 특성은 비스무스 금속이 갖는 고유의 특성으로부터 나타나는 것임을 확인하였으며 고출력, 고용량 리튬전지의 음극물질로 가능성을 확인하였다. 미세나노기공과 거대기공이 공존하는 비스무스/카본 나노구조체를 합성함으로써 전해질이 미시적 영역까지 깊이 접하여 있게 도와줌으로써 고속충방전의 특성뿐 만아니라 카본구조체 자체가 부반응 및 부피팽창을 억제하는 또 다른 역할을 함으로써 수명특성을 개선할 수 있었다.

이 같은 고출력 특성을 갖는 비스무스는 금속 및 준금속계의 물질들에 비하여 다소 낮은 비용량으로 크게 관심을 받지 못하였다. 그러나 비스무스는 체적용량에서 비용량이 가장 높은 실리콘에 비해서도 우수한 특성을 갖다. 본 연구에서 연구개발한 비스무스/카본 복합체에 대한 체적용량 및 자체적으로 합성을 하였던 실리콘 나노입자/탄소나노튜브 복합 소재의 체적용량을 비교한 데이터를 그림 2.19에 나타내었다. 비스무스/카본 복합체는 첫 번째 사이클에  $11905.2 \text{ mAh/cm}^3$ 의 매우 높은 용량을 나타내고, 10 사이클 이후에는  $5737.6 \text{ mAh/cm}^3$ , 50사이클 이후에도  $5003.5 \text{ mAh/cm}^3$ 의 높은 용량을 나타내고 있다. 실리콘의 경우에도 비용량이  $1800 \text{ mAh/g}$ 으로 통상적으로 보고 되고 있는 실리콘 나노입자의 용량과 거의 비슷한 용량을 발현하는 소재를 이용하여 비교하였다. 실리콘의 체적용량은 첫 번째 사이클에서  $5219.2 \text{ mAh/cm}^3$ , 10 사이클



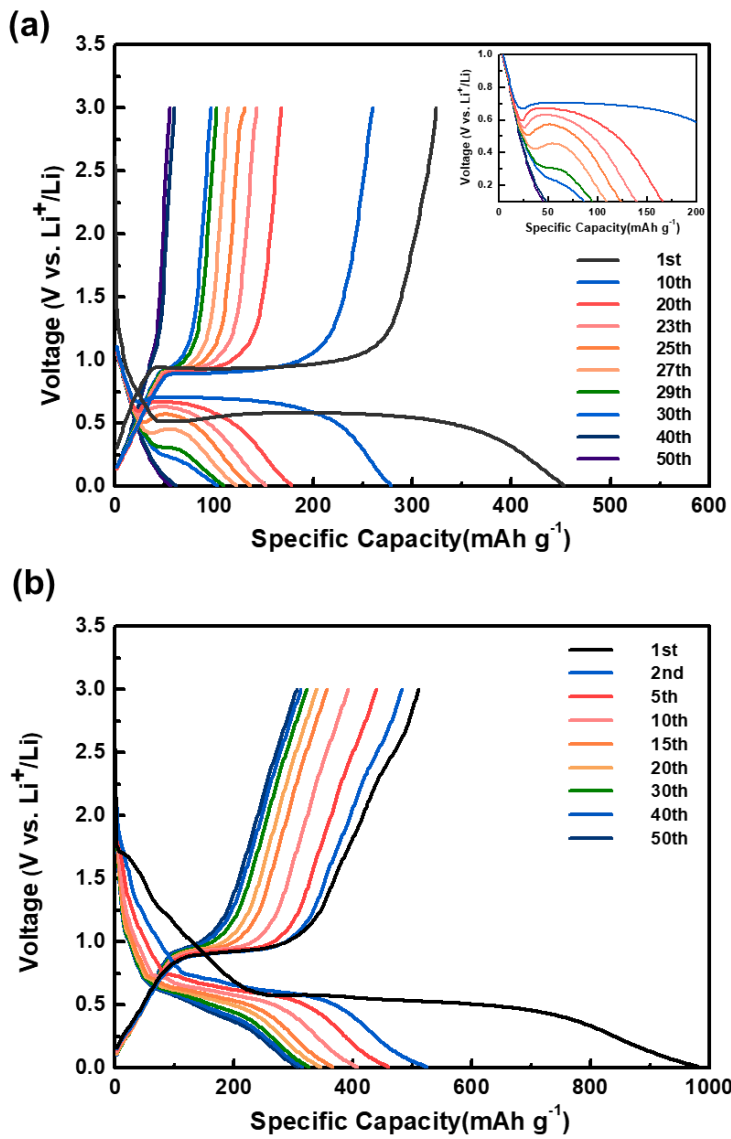


Figure 2. 18 비스무스 상용 전극 및 비스무스/카본 복합체를 3A/g으로 고속충방전 할 때 나타나는 전위-용량 곡선

에서는  $3658.1 \text{ mAh/cm}^3$ , 50 사이클에서는  $1954.9 \text{ mAh/cm}^3$ 의 용량을 나타내었다. 체적용량을 비교하면 제한된 체적 내에서 고밀도의 에너지가 필요한 전기자동차와 같은 이동수단에서 훨씬 효과적으로 응용될 수 있을 것으로 생각할 수 있다.

비스무스/카본 나노복합체의 카본의 역할에 대한 이해를 위하여 교류임피던스법 (AC Impedance Spectroscopy/ Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 분석을 시행하였다. 그림 2.20에 도시한 그림은 Nyquist plot을 도시한 것으로 충방전을 100회 진행한 비스무스/카본 나노복합체 전극과 상용비스무스 전극에 대하여 0.01 Hz에서 100kHz까지 분석한 결과이다. 전하이동저항영역은 보통 고주파범위에서 나타나는데, 비스무스 상용전극에 비하여 비스무스/카본나노구조체의 전하이동저항이 훨씬 낮은 것으로 나타난다. 이는 수십 마이크로 크기의 상용 비스무스 전극입자들에 비하여 훨씬 작은 나노입자(10-50nm)로 구성된 비스무스/카본구조체 전극에서 리튬이온의 확산거리가 훨씬 단축됨으로써 낮은 저항이 나타나게 된다. 또한, 비정질의 카본층은 효과적으로 전기전도성을 향상시켜 전자의 이동속도를 증가시키는 역할을 한다. 또한, 부피팽창을 억제하는 역할을 하여 전극과의 전기적 분리현상을 막게 되는데 이로 인하여 발생하는 저항을 억제하는 역할을 함으로써 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 것으로 확인할 수 있다.

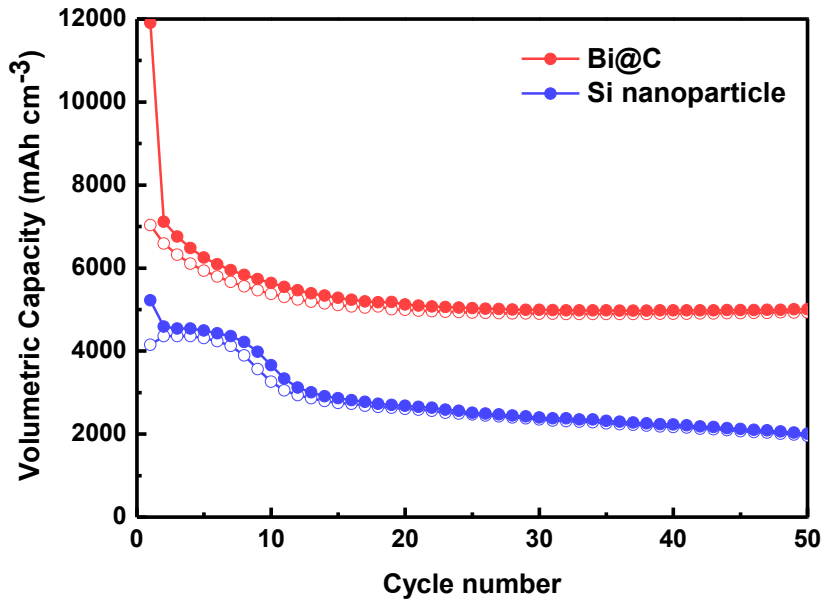


Figure 2. 19 비스무스/카본 복합체 및 실리콘/탄소나노튜브의 체적용량 비교

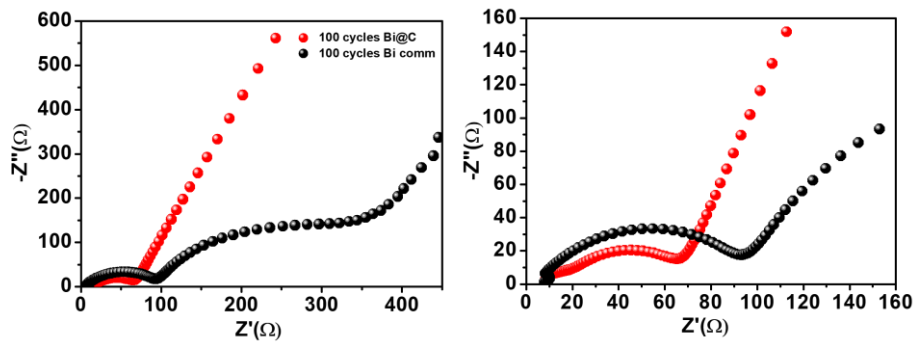


Figure 2. 20 100회 충방전 후 비스무스/카본 복합체의 임피던스 분석 결과

## 2.4. 결 론

본 연구에서는 고출력 고용량 음극소재의 개발을 위하여 고속충방전이 용이하고 높은 체적용량을 갖는 비스무스 나노입자의 합성과 표면개질을 동시에 진행할 수 있는 합성기술을 제안하였다. 나선형 결정구조를 갖고 있는 2차원 평면 구조의 금속유기골격체를 합성하고 열처리함으로써 약 10-50nm 크기의 구형 비스무스 나노 입자가 카본골격체에 나노점처럼 박혀 있는 구조체의 합성에 성공하였다. 카본구조체는 다공성 골격구조를 갖고 있을 뿐 만 아니라, 9.7nm 크기의 미세기공이 발달한 계층적 기공 구조를 갖고 있어 전해질의 이동에 매우 유리한 구조를 갖고 있다. 전기화학적 특성을 평가한 결과, 100mA/g의 전류밀도에서 100 회의 충방전이후에도 556.1 mAh/g의 높은 비용량을 나타내고 있으며, 우수한 충방전 특성을 보인다. 비스무스의 전기화학적 거동과 결정구조적 변화를 비교분석한 결과 비스무스는 리튬의 삽입과정에서는  $\text{LiBi}$ 와  $\text{Li}_3\text{Bi}$ 의 두 개의 상이 각각의 전위단계에서 이루어지는 반면 리튬이 탈리되는 과정에서는 거의 동시다발적으로 리튬이 빠져나오는 것으로 보인다. 고속충방전에서도 매우 우수한 특성을 나타내는데 3A/g의 매우 높은 전류밀도에서도 전압강하가 거의 발생하지 않고, 비용량도 충방전 50회 진행 시 308.13 mAh/g의 매우 높은 용량을 발현하는 것으로 확인되었다. 더욱이, 충방전을 1000회 진행하였을 때에서도 셀 구동이 매우 안정적으로 진행되어 여전히 200.06 mAh/g의 용량을 발현함으로써 셀의 구동 안정성도 매우 뛰어난 것으로 확인되었다. 합성된 비스무스 나노구

조체의 체적용량은 10회의 충방전 이후  $5737.6 \text{ mAh/cm}^3$  의 용량을 나타내었으며, 자체적으로 제조한 나노실리콘복합체의 경우에는 10 회 충방전 이후  $3658.1 \text{ mAh/cm}^3$ 로 비스무스/카본 나노구조체의 체적용량이 실제로 더 우수함을 입증하였다. 이 미세나노기공/거대기공의 계층적 구조를 갖는 비스무스/카본 나노복합체를 통해 새로운 구조의 물질을 제안하고 향후 고속충방전용 음극소재 분야에 도움이 되기를 기대한다.

## 2.5. 참고 문헌

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, 451 (2008) 652
- [2] B. Scrosati, J. Hassoun, Y. K. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3287
- [3] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *materialstoday*, 18(5) (2015) 252
- [4] X. Li, C. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 165
- [5] M. M. Thackeray, C. Wolverton, Eric D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7854
- [6] Y. Tang, Y. Y. Zhang, Wenlong Li, Bing Ma, Xiaodong Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 5926
- [7] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3243
- [8] B. Dunn, H. Kamath, J. -M. Tarascon, *Science*, 334 (2011) 928
- [9] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacin, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E170
- [10] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 176
- [11] J. -M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359
- [12] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5364
- [13] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2664
- [14] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. -M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496
- [15] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. -M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930
- [16] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, K. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano Lett.*, 11(7) (2011) 2949
- [17] L. Hu, H. Zhong, X. Zheng, Y. Huang, P. Zhang, Q. Chen, *Sci. Rep.* 2, 986 (2012) 1

- [18] X. Tian, Q. Gao, H. Zhang, Z. Li, H. Xiao, Q. Zhang, L. Ma, *Nanoscale*, 10 (2018) 15222
- [19] W. –M. Zhang, J. –S. Hu, Y. –G. Guo, S. –F Zheng, L. –S. Zhong, W. –G. Song, L. –J. Wan, *Adv. Mater.*, 20(6) (2008) 1160
- [20] J. Li, Y. Hou, X. Gao, D. Guan, Y. Xie, J. Chen, C. Yuan, *Nano Energy* 16 (2015) 43391
- [21] X. Xin, X. Zhou, F. Wang, X. Yao, X. Xu, Y. Zhu, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* (2012) 7724-7730
- [22] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nature Materials*, 9(4) (2010) 353
- [23] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li, B. G. Choi, *Journal of Power Sources*, 321(30) (2016) 11-35
- [24] J. Zhu, T. Sun, J. S. Chen, W. Shi, X. Zhang, X. Lou, S. Mhaisalkar, H. H. Hng, F. Boey, J. Ma, Q. Yan, *Chem. Mater.*, 22(18) (2010) 5333-5339
- [25] H. S. Hou, M. Jing, Y. Yang, Y. Zhu, L. Fang, W. Song, C. C. Pan, X. Yang, X. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(18) (2014) 16189-16196
- [26] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.*, 8(1) (2008) 307-309
- [27] L. Xue, G. Xu, Y. Li, S. Li, K. Fu, Q. Shi, X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(1) (2013) 21-25
- [28] C. –M. Park, S. K. Yoon, S. –I. Lee, H. –J. Sohn, *Journal of Power Sources*, 186(1) (2009) 206-210
- [29] A. Finke, P. Poizot, C. Guéry, L. Dupont, P. –L. Taberna, P. Simon, J. –M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11(3) (2008) E5-E9
- [30] J. –L. Lan, Y. Jin, C. Qin, Y. Yu, X. Yang, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 7178-7184



- [31] M. –K. Kim, S. –H. Yu, A. Jin, J. Kim, I. –H. Ko, K. –S. Lee, J. Y. Mun, Y. – E. Sung, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 11775-11778
- [32] Y. Zhang, Q. Wang, B. Wang, Y. Mei, P. Lian, *Ionics*, 23(6) (2017) 1407-1415
- [33] Y. Li, M. A. Trujillo, E. Fu, B. Patterson, L. Fei, Y. Xu, S. Deng, S. Smirnovc, H. Luo, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12123-12127
- [34] H. Yin , M. -L Cao , X. -X. Yu , H. Zhao , Y. Shen , C. Li, M. –Q. Zhu, *Mater. Chem. Front.*, 1 (2017) 1615-1621
- [35] H. Zheng, H. Li, M. Yu, M. Zhang, Y. Tong, F. Chenga, Xihong Lu, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 25539-25544
- [36] W. Luo, F. Li, Q. Li, X. Wang, W. Yang, L. Zhou, L. Mai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 7201-7207
- [37] D. Su, S. Dou, G. Wang, *Nano Energy*, 12 (2015) 88-95
- [38] R. Dai, Y. Wang, P. Da, H. Wu, M. Xua, G. Zheng, *Nanoscale*, 6 (2014) 13236-13241
- [39] W. Xianmin, T. Nishina, I. Uchida, *Journal of Power Sources*, 104(1) (2002) 90-96
- [40] N. Nitta, G. Yushin, *Part. Part. Syst. Charact.*, 31 (2014) 317-336
- [41] O.Crosnier, X.Devaux, T.Brousse, P.Fragnaud, D.M. Schleich, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 188-190
- [42] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, 114(23) (2014) 11444-11502
- [43] M. S. Ko, S. J Chae, J. P Cho, *ChemElectroChem*, 2(11) (2015) 1645-1651
- [44] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(41), (1995) 10401-10402

- [45] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(36) (2012) 15016-15021
- [46] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 341 (2013) 1230444
- [47] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1450-1459
- [48] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* 110(8) (2010) 4606-4655
- [49] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chemistry*, 12 (2006) 7353–7363
- [50] M. Qamar, A. Adam, B. Merzougui, A. Helal, O. Abdulhamid, M. N. Siddiqui, *J. Mater. Chem. A.*, 4 (2016) 16225-16232
- [51] L. Shen, W. Wu, R. Liang, R. Lin, L. Wu, *Nanoscale*, 5 (2013) 9374-9382
- [52] S. G. Ryu, M. –K. Kim, M. K. Park, S. O. Jang, S. H. Kim, H. S. Jung, *Microporous and Mesoporous Materials*, 274 (2019) 9-16
- [53] L. Shen, W. Wu, R. Liang, R. Lin, L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 1883-1888
- [54] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 300 (2003) 1127-1129
- [55] S. Li, F. Huo, *Nanoscale*, 7 (2015) 7482-7501
- [56] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill, P. Falcaro, *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 13033-13045

- [57] J. Xie, Y. Zhu, N. Zhuang, H. Lei, W. Zhu, Y. Fu, M. S. Javed, J. Li, W. Mai, *Nanoscale*, 10 (2018) 17092-17098
- [58] A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 9269-9290
- [59] S. -L. Li, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1656-1683
- [60] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews*, 307(2) (2016) 361-381
- [61] S. Zhao, Y. Wang, J. Dong, C. -T. He, H. Yin, P. An, K. Zhao, X. Zhang, C. Gao, L. Zhang, Jiawei, J. Wang, J. Zhang, A. M. Khattak, N. A. Khan, Z. Wei, J. Zhang, S. Liu, H. Zhao, Z. Tang, *Nature Energy*, 1 (2016) 16184
- [62] H. B. Wu, S. Wei, L. Zhang, R. Xu, H. H. Hng, X. W. Lou, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 10804-10808
- [63] G. Wang, Y. Liu, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 16238-16241
- [64] D. McNulty, H. Geaney, E. Armstrong, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 4448-4456
- [65] Y. Zhou, X. Rui, W. Sun, Z. Xu, Y. Zhou, W. J. Ng, Q. Yan, E. Fong, *ACS Nano*, 9(4) (2015) 4628-4635
- [66] A. Hardy, S. Gielis, H. V. D. Rul, J. D'Haen, M. K. Van Bael, J. Mullens, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 3007-3013
- [67] S. Zhao, Z. Yang, W. Jiang, L. Kang, N. Liu, Y. Meng, C. Sun, *RSC Advances*, 6 (113) (2016) 111976-111981
- [68] O. Crosniera, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D.M. Schleich, *Journal of Power Sources*, 94 (2002) 169-174

- [69] W. -M. Zhang, J. -S. Hu, Y. -G. Guo, S. -F. Zheng, L. -S. Zhong, W. -G. Song, L. -J. Wan, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 1160-1165
- [70] X. Cao, Y. Shi, W. Shi, X. Rui, Q. Yan, J. Kong, H. Zhang, *Small*, 9(20) (2013) 3433-3438
- [71] W. Li, Z. Yang, J. Cheng, X. Zhong, L. Gub, Y. Yu, *Nanoscale*, 6(9) (2014) 4532-4537
- [72] J. Zhu, D. Lei, G. Zhang, Q. Li, B. Lu, T. Wang, *Nanoscale*, 5(12) (2013) 5499-5505
- [73] L. Su, Y. Zhong, Z. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 15158-15166
- [74] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, J-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, 149(5) (2002) A627-A634

### 3. 고속충방전이 가능한 소듐이차전지 음극소재용 비스

#### 무스산화물의 전기화학적 구동 원리

##### 3.1 서론

리튬이온전지는 전기자동차를 비롯하여 다양한 분야에서 응용되고 있으나, 전기자동차용으로 이차전지가 응용개발되기 시작하면서 2015년 12월 이후로부터 리튬의 가격이 급등하기 시작하였다. 그림 3.1에는 리튬이온의 가격변동에 대한 추이를 나타내었다. 특히, 2016년 들어서면서 전세계 전기자동차시장이 60% 이상 성장하여 리튬의 소비가 급격하게 증가함에 따라 리튬의 가격이 급등하였다. 리튬의 매장량은 호주, 칠레 등지에서 가장 높은 것으로 알려져 있으며, 중국이나 미국 같은 지역도 일부 높은 매장량을 보유하고 있으나 리튬의 불균형적인 지역분포에 따라 전세계적으로 리튬의 재활용기술확보, 리튬광산확보 등 보이지 않는 싸움이 일어나고 있다. 이에 차세대 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 기존의 리튬을 대체할 에너지 소재에 대한 기대가 크다. 소듐은 리튬이온에 비하여 훨씬 광범위한 지역에 분포하고 있어, 훨씬 낮은 가격으로 공급할 수 있는 장점이 있을 뿐 만 아니라, 주기율표상 같은 족에 속하여 금속의 특성이 비슷하기 때문에 차세대 에너지원으로 각광받아왔다 [1-4]. 그림 3.2에서와 같이 주기율표상에서 같은 족에 속하는 리튬과 소듐은 그 구동방식이 리튬이차전지나 소듐이차전지에 있

어 비슷한 양상으로 구동된다. 그러나 전극물질의 종류에 따라 몇몇의 음극소재에서는 리튬이온에서 사용되는 전극물질을 사용하는 것에 어려움이 있다. 소듐 이온의 이온반경은 리튬이온에 비하여 약 130% 정도 크고 반응 전위가 높아 에너지밀도에 있어 리튬이온전지에 비해서 불리하다. 또한, 현재 리튬이온전지의 음극소재로 사용되고 있는 흑연은 소듐 이온이 삽입하기에 층간 거리가 충분하지 않기 때문에 소듐 이온의 탈삽입 반응이 일어나지 않는다 [5-7]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 Y. Wen 및 연구진들은 흑연의 층간 간격을 소듐의 이온 크기보다 크게 팽창시켜 소듐의 탈삽입이 가능하도록 유도하는 기술을 개발, 284 mAh/g의 용량을 2,000회 동안 충방전함으로써 흑연을 이용한 소듐이차전지 음극물질의 개발을 성공하였다 [8]. 리튬이온전지와 마찬가지로 합금(Alloying reaction) 및 전환반응(Conversion reaction)의 특성을 갖는 음극소재의 개발도 활발히 진행되었다. 전환반응을 하는 물질은 리튬이차전지의 모든 전환반응 물질이 동일하게 적용될 수 있는 것은 아니다. 리튬이차전지에서 뿐 만 아니라, 소듐이차전지에서도 전환반응이 가능한 대표적인 물질로는 산화철이 있다. 리튬이차전지에서도 많이 연구되고 있는 산화철은 소듐과의 전환반응을 통하여 가역적인 용량을 발현할 수 있는 것으로 알려져 있다. N. Zhang 및 연구진들은  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C 복합체를 합성하였다 [9]. 에어로졸 스프레이 열분해공법으로 개발한 복합체의 카본 구조체는 3차원 다공성 구조로 합성되었으며,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 5nm의 크기로 합성되어 있다. 전류밀도 200 mA/g에서 200회의 충방전

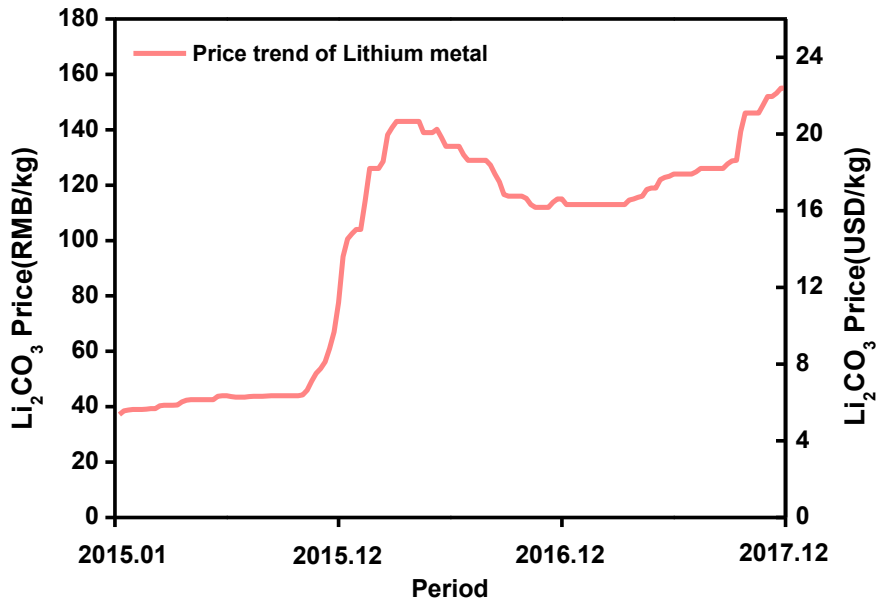


Figure 3. 1 리튬 가격의 동향(2015.01-2017.12) adapted from <https://www.kores.net/komis/price/mineralprice/minormetals/pricetrend/minorMetals.do>

이후에도 740 mAh/g의 높은 비용량을 나타내며 소듐이차전지로의 가능성을 제시하였다. 한편으로, 합금반응을 통한 대표적인 물질로는 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 인(P) 등이 주로 연구되고 있으며 [10-12], 특히 주석의 경우에는 Y. Liu 및 연구진들이 나노주석/카본 복합소재를 개발하여 물성을 향상시켰다 [12]. 에어로졸 스프레이 열분해 공정법을 이용하여 8nm의 주석 나노 입자/카본 복합소재를 합성하였고, 가역용량은 493.6 mAh/g을 보였다. 500회의 충방전에서도 안정적으로 가역용량을 보임으로써 주석에 대한 가능성을 제시하였다. 한편으로, 인은 소듐이차전지의 개발이 활발해지면서 관심이 높아진 물질 중 하나로 3개의 소듐과 반응을 하면서  $\text{Na}_3\text{P}$ 로 상전이가 된다. 매우 높은 이론용량을 갖는 물질로 (2,596 mAh/g) 관심과 주목을 받아 연구들이 활발히 진행 중이다 [13]. 리튬이차전지에서 큰 이론 용량 (~4200 mAh/g)을 발현하는 실리콘(Si)의 경우에는 소듐과 합금 시에 NaSi 상으로 존재하지만 매우 높은 온도에서 용융염 상태로 상이 생기며 전기화학적 반응으로는 상이 생기지 않아 전기화학반응 시에 거의 용량이 나타나지 않는다 [8-10]. 또한 리튬 이온과 소듐 이온에 모두 반응하는 물질이라도, 소듐 이차 전지에서의 반응 기작은 리튬 이차 전지와는 다르게 나타난다 [11-13]. 그러므로 소듐 이차 전지에서의 새로운 음극 소재 개발과 그 반응 기작에 대한 분석은 소듐 이차 전지의 상용화를 위해 필수적이라 할 수 있다. 준금속에 속하는 안티모니(Sb) 또한 소듐이차전지로 많은 연구가 진행 중이다. 비록, 안티모니는 매우 유독한 물질로 알려져 있어 상용 가능성



**Periodic Table of the Elements**

1	<b>H</b> hydrogen 1.008 <small>(1.00784, 1.0082)</small>
3	<b>Li</b> lithium 6.94 <small>[6.938, 6.937]</small>
4	<b>Be</b> beryllium 9.0122

13	<b>B</b> boron 10.81 <small>(10.806, 10.821)</small>
14	<b>C</b> carbon 12.011 <small>(12.009, 12.012)</small>
15	<b>N</b> nitrogen 14.007 <small>(14.006, 14.008)</small>
16	<b>O</b> oxygen 15.999 <small>(15.989, 16.000)</small>
17	<b>F</b> fluorine 18.998 <small>(18.998, 18.998)</small>
18	<b>Ne</b> neon 20.180

Key:	
atomic number	Symbol
name	conventional atomic weight
standard atomic weight	

11	<b>Na</b> sodium 22.990 <small>(22.989, 22.997)</small>	12	<b>Mg</b> magnesium 24.305 <small>(24.304, 24.307)</small>	13	<b>Al</b> aluminium 26.982 <small>(26.981, 26.983)</small>	14	<b>Si</b> silicon 28.086 <small>(28.085, 28.087)</small>	15	<b>P</b> phosphorus 30.974 <small>(30.972, 30.976)</small>	16	<b>S</b> sulfur 32.06 <small>(32.059, 32.071)</small>	17	<b>Cl</b> chlorine 35.45 <small>(35.446, 35.457)</small>	18	<b>Ar</b> argon 39.948 <small>(39.942, 39.963)</small>																				
19	<b>K</b> potassium 39.098 <small>(39.096, 39.101)</small>	20	<b>Ca</b> calcium 40.078(4)	21	<b>Sc</b> scandium 44.956 <small>(44.955, 44.957)</small>	22	<b>Ti</b> titanium 47.867 <small>(47.867, 47.867)</small>	23	<b>V</b> vanadium 50.942 <small>(50.942, 50.942)</small>	24	<b>Cr</b> chromium 51.996 <small>(51.996, 51.996)</small>	25	<b>Mn</b> manganese 54.938 <small>(54.938, 54.938)</small>	26	<b>Fe</b> iron 55.845(2)	27	<b>Co</b> cobalt 58.933 <small>(58.933, 58.933)</small>	28	<b>Ni</b> nickel 58.693 <small>(58.693, 58.693)</small>	29	<b>Cu</b> copper 63.546(3)	30	<b>Zn</b> zinc 65.38(2)	31	<b>Ga</b> gallium 69.723 <small>(69.723, 69.723)</small>	32	<b>Ge</b> germanium 72.630(5)	33	<b>As</b> arsenic 74.922 <small>(74.922, 74.922)</small>	34	<b>Se</b> selenium 78.971(8)	35	<b>Br</b> bromine 79.904 <small>(79.904, 79.904)</small>	36	<b>Kr</b> krypton 83.796(2)
37	<b>Rb</b> rubidium 85.468 <small>(85.468, 85.468)</small>	38	<b>Sr</b> strontium 87.62 <small>(87.62, 87.62)</small>	39	<b>Y</b> yttrium 88.906 <small>(88.906, 88.906)</small>	40	<b>Zr</b> zirconium 91.224(2)	41	<b>Nb</b> niobium 92.906 <small>(92.906, 92.906)</small>	42	<b>Mo</b> molybdenum 95.95 <small>(95.95, 95.95)</small>	43	<b>Tc</b> technetium 98 <small>(98, 98)</small>	44	<b>Ru</b> ruthenium 101.07(2)	45	<b>Rh</b> rhodium 102.91 <small>(102.91, 102.91)</small>	46	<b>Pd</b> palladium 106.42 <small>(106.42, 106.42)</small>	47	<b>Ag</b> silver 107.87 <small>(107.87, 107.87)</small>	48	<b>Cd</b> cadmium 112.41 <small>(112.41, 112.41)</small>	49	<b>In</b> indium 114.82 <small>(114.82, 114.82)</small>	50	<b>Sn</b> tin 118.71 <small>(118.71, 118.71)</small>	51	<b>Sb</b> antimony 121.76 <small>(121.76, 121.76)</small>	52	<b>Te</b> tellurium 127.60(3)	53	<b>I</b> iodine 126.90 <small>(126.90, 126.90)</small>	54	<b>Xe</b> xenon 131.29 <small>(131.29, 131.29)</small>
55	<b>Cs</b> caesium 132.91 <small>(132.91, 132.91)</small>	56	<b>Ba</b> barium 137.33 <small>(137.33, 137.33)</small>	lanthanoids		72	<b>Hf</b> hafnium 178.49(2)	73	<b>Ta</b> tantalum 180.95 <small>(180.95, 180.95)</small>	74	<b>W</b> tungsten 183.84 <small>(183.84, 183.84)</small>	75	<b>Re</b> rhenium 186.21 <small>(186.21, 186.21)</small>	76	<b>Os</b> osmium 190.23(3)	77	<b>Ir</b> iridium 192.22 <small>(192.22, 192.22)</small>	78	<b>Pt</b> platinum 195.08 <small>(195.08, 195.08)</small>	79	<b>Au</b> gold 196.967 <small>(196.967, 196.967)</small>	80	<b>Hg</b> mercury 200.59 <small>(200.59, 200.59)</small>	81	<b>Tl</b> thallium 204.38 <small>(204.38, 204.38)</small>	82	<b>Pb</b> lead 207.2 <small>(207.2, 207.2)</small>	83	<b>Bi</b> bismuth 208.98 <small>(208.98, 208.98)</small>	84	<b>Po</b> polonium 209	85	<b>At</b> astatine 210	86	<b>Rn</b> radon 222
87	<b>Fr</b> francium 223	88	<b>Ra</b> radium 226	actinoids		104	<b>Rf</b> rutherfordium 261	105	<b>Db</b> dubnium 262	106	<b>Sg</b> seaborgium 263	107	<b>Bh</b> bohrium 264	108	<b>Hs</b> hassium 265	109	<b>Mt</b> meitnerium 266	110	<b>Ds</b> darmstadtium 267	111	<b>Rg</b> roentgenium 268	112	<b>Cn</b> copernicium 269	113	<b>Nh</b> nihonium 270	114	<b>Fl</b> flerovium 271	115	<b>Mc</b> moscovium 272	116	<b>Lv</b> livermorium 273	117	<b>Ts</b> tennessine 274	118	<b>Og</b> oganesson 276
57	<b>La</b> lanthanum 138.91 <small>(138.91, 138.91)</small>	58	<b>Ce</b> cerium 140.12 <small>(140.12, 140.12)</small>	59	<b>Pr</b> praseodymium 140.91 <small>(140.91, 140.91)</small>	60	<b>Nd</b> neodymium 144.24 <small>(144.24, 144.24)</small>	61	<b>Pm</b> promethium 145	62	<b>Sm</b> samarium 150.36(2)	63	<b>Eu</b> europium 151.96 <small>(151.96, 151.96)</small>	64	<b>Gd</b> gadolinium 157.25(2)	65	<b>Tb</b> terbium 158.93 <small>(158.93, 158.93)</small>	66	<b>Dy</b> dysprosium 162.50 <small>(162.50, 162.50)</small>	67	<b>Ho</b> holmium 164.93 <small>(164.93, 164.93)</small>	68	<b>Er</b> erbium 167.26 <small>(167.26, 167.26)</small>	69	<b>Tm</b> thulium 168.93 <small>(168.93, 168.93)</small>	70	<b>Yb</b> ytterbium 173.05 <small>(173.05, 173.05)</small>	71	<b>Lu</b> lutetium 174.97 <small>(174.97, 174.97)</small>						
89	<b>Ac</b> actinium 227	90	<b>Th</b> thorium 232.04 <small>(232.04, 232.04)</small>	91	<b>Pa</b> protactinium 231.04 <small>(231.04, 231.04)</small>	92	<b>U</b> uranium 238.03 <small>(238.03, 238.03)</small>	93	<b>Np</b> neptunium 237	94	<b>Pu</b> plutonium 244	95	<b>Am</b> americium 243	96	<b>Cm</b> curium 247	97	<b>Bk</b> berkelium 247	98	<b>Cf</b> californium 251	99	<b>Es</b> einsteinium 252	100	<b>Fm</b> fermium 257	101	<b>Md</b> mendelevium 258	102	<b>No</b> nobelium 259	103	<b>Lr</b> lawrencium 260						

© 2016 IUPAC (version dated December 19, 2016)

Figure 3. 2 주기율표, Adapted from 대한화학회/2016 IUPAC ver.)

은 다른 소재에 비하여 낮은 편이나 인과 같이 3개의 소듐이온을 받아들여 합금화되는 것으로 알려지면서 연구가 활발히 진행되기 시작하였다 [20]. 높은 비용량을 갖고 있는 인과 같은 물질은 합금화반응에 주로 참여하는 고밀도 금속 및 준금속 물질들에 비하여 낮은 체적용량을 갖고 있다. 안티모니도 660 mAh/g의 이론적 비용량을 갖지만, 체적용량은 4420 mAh/g의 높은 체적용량을 갖는다. 또한, 높은 비용량을 갖고 있는 인과 같은 물질은 고속충방전에서 취약한 단점을 갖고 있다 [21]. 250 mA/g에서 1C에 가까운 2000mA/g으로 충방전속도를 증가시키면 용량이 거의 절반 가까이 감소되는 현상이 나타난다. 특히, 리튬합금화 과정에서 속도를 향상시키는 부분은 완전지(Full-cell) 조건에서 충전을 의미하는 만큼, 전기자동차의 고속 충전시스템에서 매우 중요한 요인으로 작용하는데 리튬합금화 중에 발생하는 비용량감소는 고속충방전 시스템으로 적용하기 위해서는 새로운 방법의 모색이 필요할 수 있다. 전기자동차와 같은 제한된 공간에서의 높은 고출력, 고용량 시스템을 갖기 위해서는 높은 체적용량을 갖고 있을 뿐 만 아니라, 고속충방전에도 유리해야 하는 두 가지 장점을 모두 갖추어야 한다.

비스무스는 리튬과 마찬가지로 소듐과 같은 과정으로 합금화가 진행되는 것으로 알려져 있다. 비스무스의 상평형 그림(그림 3.3)를 통해 비스무스가 1차적으로 NaBi로 합금화 된 후, Na<sub>3</sub>Bi로 다시 합금화되는 것을 확인할 수 있으며 이는 리튬의 합금화 반응과 동일하다[22, 23] 그러나 상대적으로 낮은 비스무스 이론 용량으로 그동안 주목받지 못하였다.

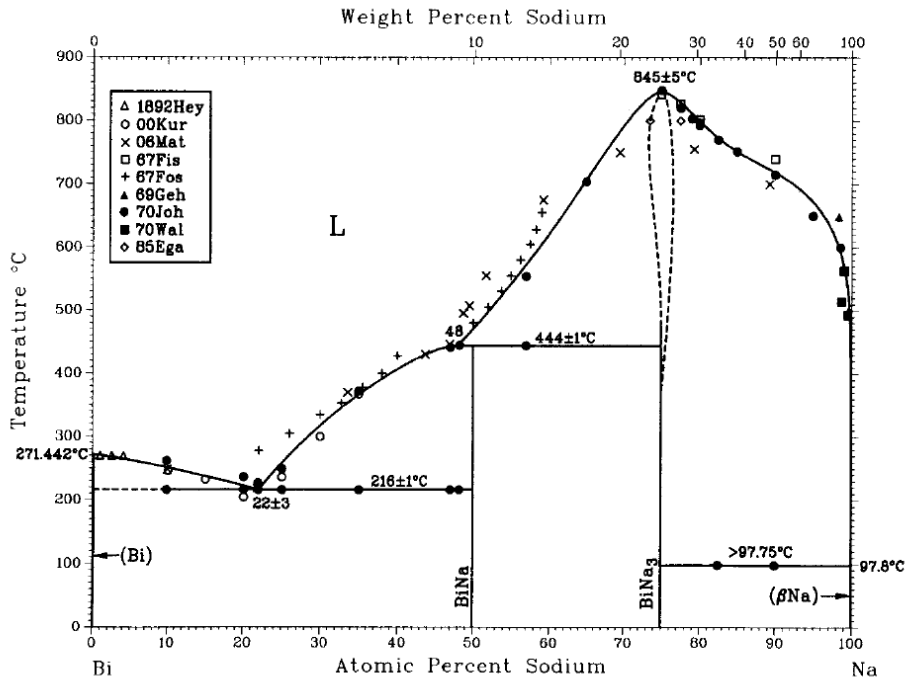


Figure 3. 3 비스무스-소듐 상평형 그림, Adapted from J. Sangster et al., Journal of Phase Equilibria 1991,12(4) 451-456

그러나 비스무스의 구조적 특이성은 소듐이차전지의 음극물질로서 매우 매력적으로 작용할 수 있는데, 비스무스는 c-축 방향으로 3.95 Å의 매우 긴 장축을 갖고 있다. 이처럼 긴 장축은 리튬보다 큰 소듐이온이 들어가는 공간을 확보하는 데 있어서 효과적일 수 있다. 이와 같은 장점을 이용하여 D. Su 및 연구진들은 비스무스를 소듐이차전지로 적용하는 연구를 수행하였다 [19]. 비스무스/그래핀(Bi/Graphene)나노복합체를 합성한 후 소듐이차전지로 적용해본 결과, 비스무스는 3개의 소듐이온을 받아들여 전류밀도 80 mA/g에서 317 mAh/g의 높은 비용량을 발현하였다. 또한, 고속충방전으로 가능성을 제시하였는데 1280 mA/g에서도 250 mAh/g의 비용량을 나타내며, 16배이상(약 4C)으로 충방전 속도를 향상시켰음에도 비용량의 변화가 매우 적어 고속충방전시에도 용량 저하가 거의 발생하지 않는 소듐이차전지 음극물질로서의 응용가능성을 제시하였다. 그러나 비스무스 금속을 그대로 사용하기에는 소듐이차전지에서 다소 낮은 영역의 전압범위 내에서 가동함으로써 비용량이 훨씬 낮은 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 전환반응이 가능한 비스무스 산화물을 적용할 경우, 용량의 단점을 극복할 수 있을 것이라 예상하였다. 비스무스 산화물의 이론용량은 667 mAh/g으로 비스무스 금속에 비하여 약 2배 이상 높다. 뿐만 아니라, 철과 같은 전이금속류의 전환반응에 비하여 준금속류의 안티모니와 같은 물질들은 전환반응 이후 나타나는 금속과 추가적으로 합금화반응에 의하여 소듐의 저장량이 더 높아질 수 있는 장점을 갖고

있다 [24,25]. 또한, 비스무스 산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )은 2.8 eV 밴드갭을 갖는 반도체 물질로 광촉매와 같은 다양한 분야에서 이미 많은 연구진들에 의해 연구되어 응용되고 있다 [26-28]. 비스무스산화물의 광촉매 효과에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있는 것에 비하여, 이차전지분야, 특히 소듐이차전지에서는 거의 보고된 적이 없었다. 높은 이론 용량과 비스무스금속에서 보이는 합금반응에서의 고속충방전 특성을 고려하였을 때 충분히 응용가치가 높은 물질이라고 생각할 수 있다. 앞서 언급한 방법과 같이 비스무스/그래핀 복합체의 경우에는 비용량이 다소 부족할 뿐 만 아니라, 그래핀 복합체를 만드는 과정이 복잡하고, 그래핀에 의한 넓은 표면적 때문에 초기 쿨롱 효율이 매우 낮다(< 50%)는 점에서 한계를 나타내었다.

본 연구에서는, 비스무스 산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 소듐이차전지에서의 전기화학적기작을 확인하고 결정구조적 변화를 분석하여 비스무스 산화물의 소듐이차전지로의 적용가능성을 최초로 확인하고자 하였다. 일반적인 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )을 소듐이차전지 음극소재로 적용하였을 때 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )은 소듐 이온과 가역적으로 반응하며 이론용량에 매우 가까운 600 mAh/g 이상의 고용량을 나타내었다. 핵심 반응 기작을 확인하기 위하여, *in-situ* X-ray absorption near edge structure (XANES)와 *ex-situ* X-ray 회절 분석을 통하여 (XRD) 분석을 진행하였다. 전기화학적 기작과 물질의 결정학적 변화에 대한 분석 결과 전환 반응 (conversion reaction)과 탈삽입 반응 (intercalation) 두 반응으로 일어나

는 것을 확인하였다. 마지막으로, 볼밀링 분쇄법(ball-milling)을 이용하여  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{carbon}$  복합체를 합성하여, 20 cycle동안의 고용량 및 수명 안정성, 특히, 고전류밀도( $1428.6\text{mA/g}$ )에서도 거의 용량의 감소가 없이 매우 높은 용량( $581.4\text{mAh/g}$ )을 발현하는 것을 확인하였다.

## 3.2. 실험방법

### 3.2.1 반응 물질 및 재료의 합성

전기화학적 특성 분석을 위한 비스무스산화물과 소듐이차전지의 전극을 제조하기 위하여 사용된 바인더 폴리아크릴산, Poly(acrylic acid) 및 전도성 카본(Super P), L-DOPA 모두 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich, Korea)에서 구입하였으며, 추가적인 정제과정은 거치지 않았다. 카본층이 코팅된 비스무스/카본 복합체는 Super-P 및 L-DOPA를 이용하여 코팅하였으며, PULBERISETTE 23의 고에너지볼밀링(High Energy Ball-mill)을 이용하였으며, 12시간 동안 300rpm으로 볼밀하여 코팅하였다.

### 3.2.2 재료의 특성 분석

비스무스산화물의 표면분석을 위하여 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP/Carl Zeiss)을 이용하여 분석을 수행하였다. 비스무스산화물의 결정구조 분석은 X-ray 회절패턴 분석으로 결정구조를 확인하였다. X-ray 회절분석은 Bruker D-5005 with Cu K $\alpha$  radiation을 이용하였으며 분석범위는 20-80° 2 $\theta$ 에서 분석을 수행하였다. 이 때 X-ray 방출을 위해서 40 kV의 전압과 200 mA를 인가하여 주었다. 각각의 전위에서 나타나는 결정구조 분석도 마찬가지로 동일한 장비의 같은 분석범위에서 분석을 수행하였다. 0.96V, 0.5V, 0.01V의 소듐삽입전위와 0.5V, 0.61V, 1.0V, 2.05V의 소듐탈리전

위에서 전극을 회수한 후 X-ray회절 분석을 통해 전극내부의 결정구조 변화를 확인하였다. X-ray absorption near edge structure (XANES) 분석은 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL, Korea)의 8C 빔라인에서 수행되었다.

### 3.2.2 전기화학적 분석

소듐이차전지의 구동특성은 소듐이차전지 반전지(half-cell)를 조립하여 평가하였다. 작업전극은 비스무스 산화물, Poly(acrylic acid), Super P로 구성되어 있으며, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)을 이용하여 혼합하였다. 혼합 비율은 각각 전극물질 70%, 전도성 카본 20%, 바인더 10%의 비율로 혼합되었으며, 제조된 전극은 120°C에서 8시간 건조되었다. 아르곤(Ar)으로 충전된 글로브박스에서 셀이 조립되었으며, 조립한 셀은 2032 type 의 코인셀을 사용하였다. 전해질은 1 M NaClO<sub>4</sub>와 ethylene carbonate (EC) 및 diethyl carbonate (DEC)가 1:1의 부피비율로 혼합된 전해질을 사용하였다. 소듐전지에서는 전해질의 부반응을 줄여주기 위하여 전해질 첨가제인 fluoroethylene carbonate (FEC)을 넣어주는데, 본 연구에서도 5wt%의 FEC를 전해질에 첨가하였다. 모든 전기화학적 특성 평가 및 전지의 구동시험은 WBCS3000 충방전테스트기(WonA Tech, Korea)를 이용하여 평가하였다. 비스무스산화물 및 비스무스/카본 복합체는 정전류시험법을 통하여 전기화학적 특성 평가가 수행되었으며 전압 범위는 0.01-2.5V 내에서 수행되었다.



### 3.3 결과 및 토의

#### 3.3.1 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 분석

비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )은 다양한 결정구조체들이 존재하는 것으로 알려져 있으며 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal), 체심입방구조(body-centred cubic) 등의 결정구조를 갖는 6개의 상( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -, and  $\omega$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )이 존재한다 [28]. 정방정계의  $\beta$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 체심입방구조의  $\gamma$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  및 입방체의  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  등은 대부분 고온에서 안정한 구조이며 상온에서는 단사정계의  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 가장 안정한 상으로 알려져 있다(그림 3.4) [29]. 또한,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 은 결정학적으로 복잡한 구조를 갖고 있는데, 산소원자로 이루어진 층과 비스무스로 이루어진 층의 반복적 결정 구조로 이루어져 있으며, Z-축 방향으로 투영하였을 때 최소 2.5Å 이상의 빈공간격자가 존재하는 것으로 밝혀졌다(그림 3.5) [30]. Z-축 방향으로의 나타나는 1차원 형태의 빈공간격자는 소듐이온의 크기보다 크고 터널형으로 빈공간격자가 이루어져 있다. 본 연구에서 소듐이차전지의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 사용된 상용 비스무스산화물에 대한 X-선 회절 분석 결과를 그림 3.6에 도시하였다. 상용 비스무스산화물 (Aldrich no.202827)의 XRD 분석 결과 상용 비스무스산화물의 XRD 피크는  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  피크와 일치함을 확인하였다.

상용비스무스산화물의 형상은 주사전자현미경을 이용하여 분석하였으며 표면 및 구조적 특징을 그림 3.7에 도시하였다.

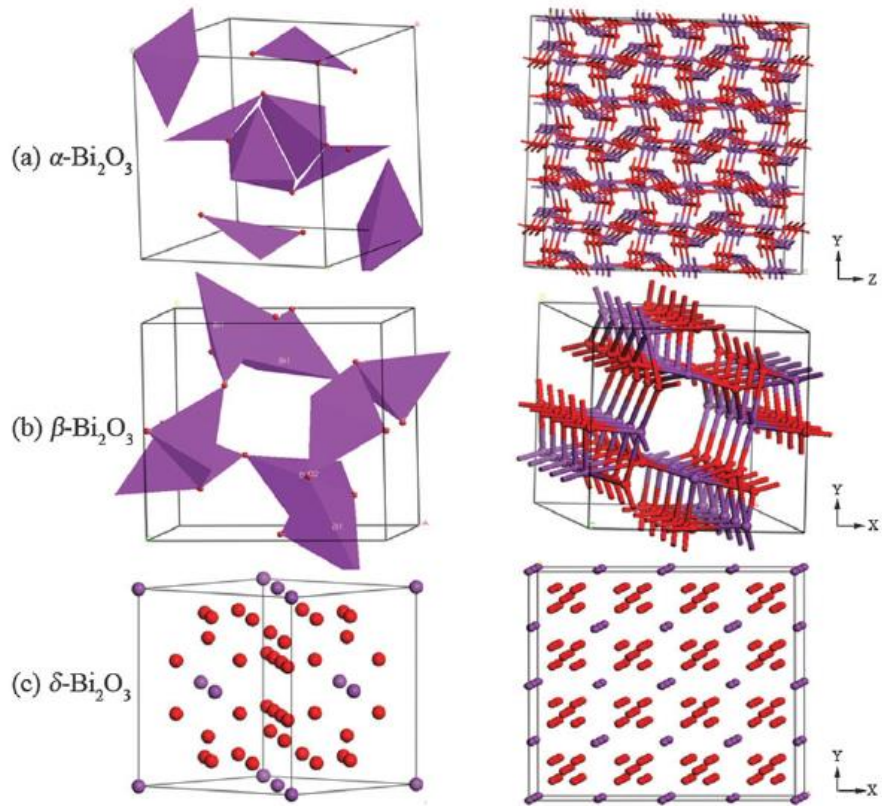
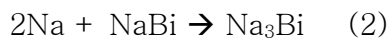
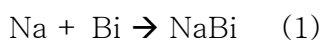


Figure 3. 4 대표적인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 3차원적 결정구조 adapted from *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 15468–15475

### 3.3.2 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 전기화학적 특성 분석

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 소듐 금속을 상대전극 및 기준전극으로 하고  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 작업전극으로 사용하여 2032-타입의 코인셀을 제작하였다.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  자체의 전기화학적 특성을 정확히 분석하기 위하여 표면처리나 다른 추가적인 개질을 하지 않고 순수한 비스무스 산화물을 활물질로 사용하였다. 본 연구를 통해 비스무스산화물의 전기화학적 특성을 최초로 보고하였으며, 비스무스산화물의 전압프로파일에 대한 결과를 그림 3.8.a에 도시하였다. 그림 3.8에는 20 mA/g의 낮은 전류밀도에서 매우 천천히 충방전을 진행하여 초기 2회 충방전 시의 전압변화를 보여주고 있다. 첫 번째 충방전에서, sodiation/desodiation 시 각각 856.8, 661.2 mA/g의 용량을 발현하였고, 두 번째 충방전에서는 644.5, 676.7 mA/g의 용량을 나타내었으며, 이는 95.2%의 높은 초기 쿨롱 효율에 해당한다. 이와 같은 높은 초기 쿨롱 효율은 비스무스산화물이 첫 번째 충방전 이후, 전해질에 의한 부반응 생성물이나 구조적 붕괴에 의한 비스무스산화물 내 소듐침착 등에 의한 소듐의 손실량이 거의 없이 충방전이 가능한 물질임을 의미한다. 또한, 두 번째 소듐의 삽입과정에서는 0.61V와 0.43V에서 두 개의 전위평탄면이 발생한다. 앞서 논의된 것처럼 소듐은 리튬과 합금과정에서 유사한 거동을 보이며, 그로부터 아래와 같은 반응으로 합금화반응이 진행되는 것으로 예상할 수 있다.



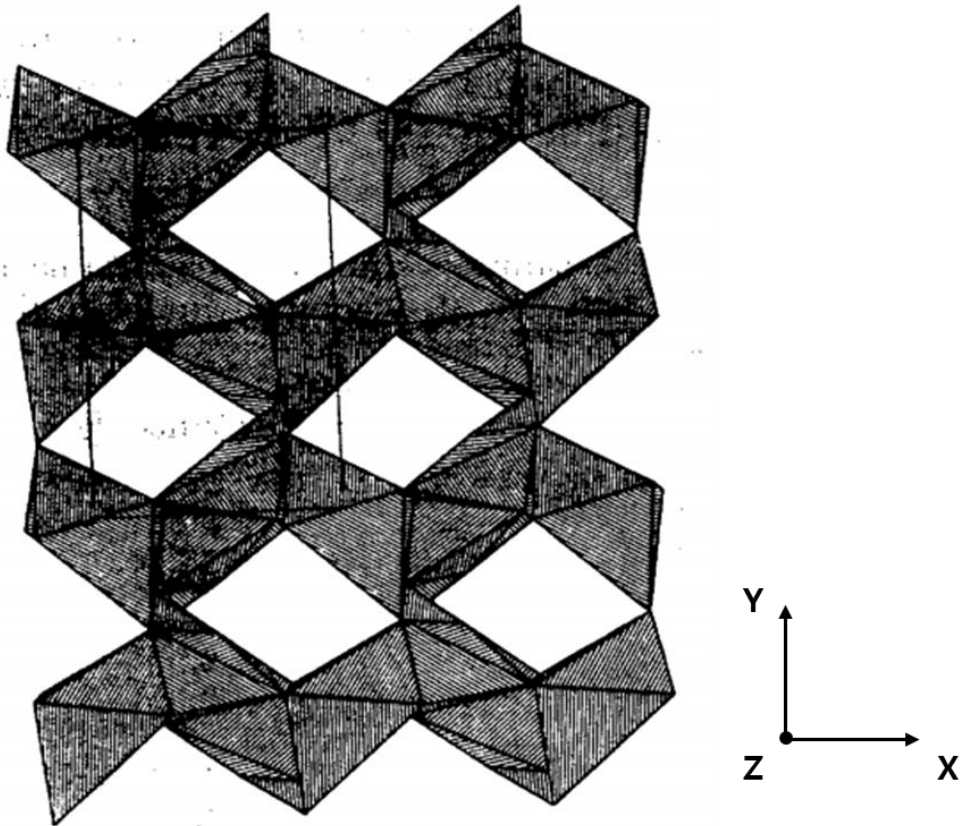


Figure 3. 5 a-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 z-축방향 투시, 다면체 구조의 격자연결성 및 z-축 방향으로의 1차원 터널형 공극 구조 adapted from Acta Chemica Scandinavica, 24, (1970) 384-396

각각의 반응은 0.61 V와 0.43 V에서 나타나는 이중간의 전위평탄면의 발생과 일치하는 결과라고 볼 수 있다. 이에 대한 구체적인 분석은 이후 *ex-situ* XRD 분석을 통하여 더욱 자세히 확인하였다. 부가적으로 발생하는 가역용량인 소듐 삽입 초기 100 mAh/g의 용량은 가역적으로 발생하는 가역적 SEI라고 생각할 수 있다. 초기 2회의 매우 느린 전류밀도를 인가해주었을 때 발생하는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 가역 용량은 이전에 보고되었던 주석(Sn) 및 비스무스(Bi) 음극 소재의 가역 용량보다 훨씬 큰 것으로 확인되었다 [19,31]. 뿐 만 아니라, 비스무스 금속과 마찬가지로 비스무스산화물은 매우 높은 체적용량을 갖는다. 본 연구에서 수행한 2회 충방전 시의 결과로부터 비스무스산화물의 체적용량은  $5736.05 \text{ mAh/cm}^3$  및  $6022.63 \text{ mAh/cm}^3$ 로 나타났다. 이는 적린(Red Phosphorous)의 체적용량( $4422.6 \text{ mAh/cm}^3$ )보다 훨씬 높은 에너지밀도를 갖고 있는 것으로 보여진다 [11]. 전기화학적 변화를 좀더 구체적으로 확인하기 위해  $dQ/dV$  분석 결과를 그림 3.8.b에 도시하였다. 첫번째 소듐이 비스무스 산화물 내로 삽입되는 환원과정 동안 매우 다양한 전류의 변화가 발생하고 있다. 특히, 1.21, 1.04, 0.66, 0.43, 0.27 및 0.06 V 에서의 여섯 부분에서 환원 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 두 번째 소듐의 삽입 반응에서 1.04 V에서 환원 피크는 사라지는 것이 확인된다. 이는 금속 및 금속산화물과 같이 합금 및 전환반응을 통하여 구동하는 소듐이차전지 음극물질의 주된 반응 중 하나로, 초기에 발생하는 비가역적인 부산물 및 solid electrolyte interface(SEI) 층의 형성에 의한 것이다.

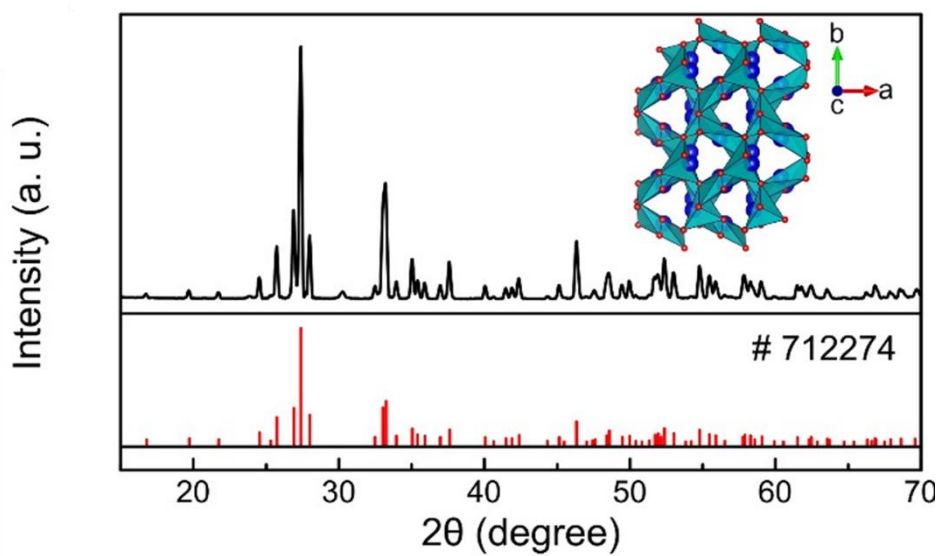
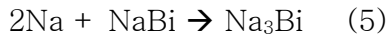


Figure 3. 6 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 X-ray 회절 분석

이와 같은 비가역적인 반응에 의하여 초기 용량이 증가하고 있는 것이 확인되었다. 1.04 V 이외의 환원 피크들은 두번째 충방전 시에서도 여전히 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 주 환원 피크와 산화 피크는 0.43 V, 0.61 V에서의 피크임을 확인할 수 있었다. 비스무스 산화물의 환원과정을 구체적으로 다음과 같이 예상할 수 있다.



앞서 설명한 비스무스의 합금화반응은 비스무스산화물이 비스무스 금속과 소듐산화물( $\text{Na}_2\text{O}$ )로 환원되는 전환반응이 선행되어야 하므로 최종적으로 위와 같은 반응으로 진행된다고 생각할 수 있다. 이로부터 소듐이 삽입되어 나타나는 1.21V에서 발생하는 전류의 변화는 (3)반응에 의한 전환반응으로 예측할 수 있으며, 각각 0.61V에서 나타나는 변화는 (4)반응, 0.43V에서 나타나는 반응은 (5) 반응에서 기인하는 것으로 볼 수 있다. 마지막으로 나타나는 0.27V의 변화는 젤-형태의 전해질-소듐의 생성 반응 또는 가역적으로 흡착되는 표면반응에 의한 것으로 생각할 수 있다. 이는 전환반응 또는 합금반응을 하는 음극소재에서 자주 나타나는 반응으로 알려져 있다.

산화과정에서는 두 개의 날카로운 크기의 피크가 확인되었다. 두 개의

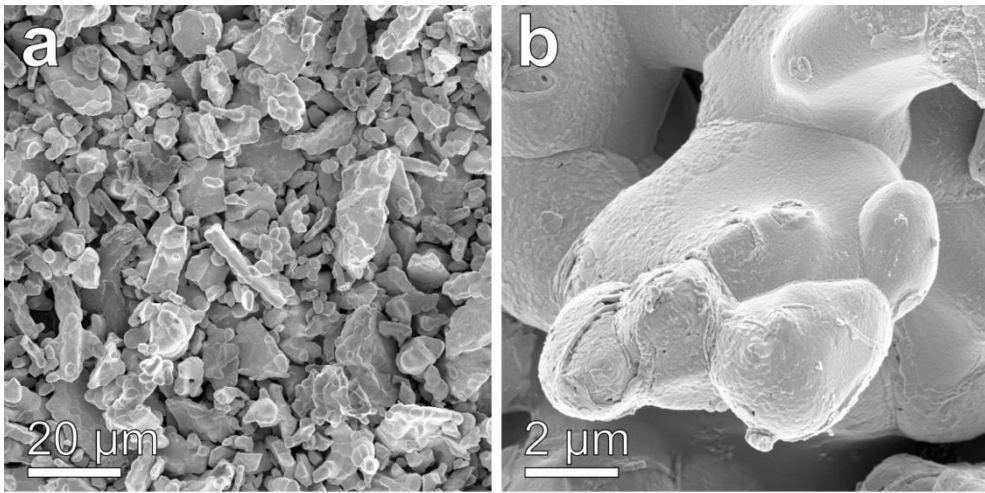
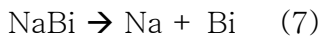
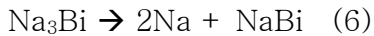


Figure 3.7 주사전자현미경(SEM)분석을 통한 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 표면 및 형상 분석



피크는 각각 0.61V와 0.78V에서 나타나는 것이 확인되었으며, 첫 번째와 두 번째 산화반응에서 일치하게 나타난다. 즉, 두 개의 산화피크는 가역적 반응에 의한 산화반응으로 볼 수 있으며, 추가적으로 전위프로파일과 비교하여 볼 때 1.2-1.7V 사이에 매우 광범위한 피크가 관찰되는 것을 확인하였다. 위와 같은 미분용량값의 변화를 통하여 산화반응이 진행되는 동안 전극에서 일어나는 반응을 유추해볼 수 있다.



위의 반응은 환원반응의 역반응으로 각각의 전압, 0.61, 0.78 및 1.2-1.7V 전압 범위에서 일어나는 반응으로 예상할 수 있다.

전압 프로파일의 변화 및 미분용량의 변화 결과를 통하여 총 6개의 소듐이온이 비스무스산화물과 반응할 뿐 만 아니라, 안티모니나 주석산화물과 같이 전환반응 이후 생성된 금속과 합금반응을 통해 소듐을 더 받아들일 수 있다. 이 때 더 받아들일 수 있는 소듐의 양은 이론적으로 3개의 소듐을 더 받아들여  $\text{Na}_3\text{Bi}$ 으로 합금화가 가능하며 전기화학적 데이터로 볼 때 이와 유사한 결과로 반응이 진행할 수 있는 가능성을 확인하였다. 뿐 만 아니라, 전환반응 후 비스무스금속은 매우 작은 나노입자 크기로 미분화되어 있다. P. Poizot 및 연구진들은 리튬이 전이금속산화

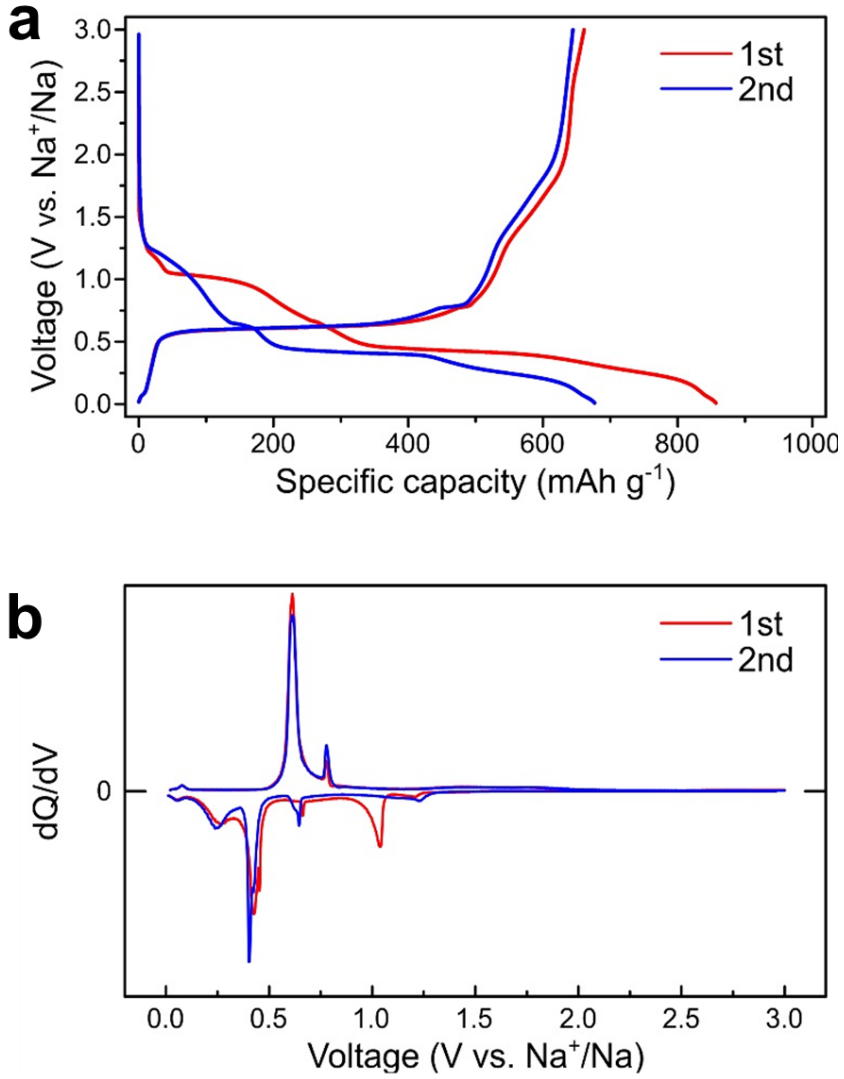


Figure 3. 8 비스무스산화물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)전극의 소듐이차전지에서 나타나는 (a)전위프로파일(Voltage profile) 및 (b) dQ/dV 분석

물이 전화반응으로 환원반응이 진행되는 동안 5nm 이하의 매우 작은 입자로 미분화된다고 보고하였다 [32]. 이에 따라, 전환반응 이후 합금화과정으로 진행되는 반응은 훨씬 작은 나노입자가 전기화학적반응을 통하여 자연적으로 형성되면서, 금속나노입자를 합성하는 복잡한 공정으로부터 제조된 금속나노입자의 합금화반응에 비하여 훨씬 높은 효율로 합금화 반응이 진행될 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

비스무스산화물과 소듐의 전기화학적 거동에 따른 결정구조적 변화에 대하여 좀더 구체적인 분석을 수행하였다. 각각의 전위에서 나타나는 결정구조적 변화를 그림 3.10에 나타내었다. 그림 3.10.a에는 각각의 전위에서 변하는 결정구조의 변화에 대한 X-ray 회절 분석결과 및 그에 대한 정보를 도시하였으며, 그림 3.10.b에는 각각의 X-ray 회절 분석결과에 해당하는 전위에 대한 정보를 전위프로파일을 도시하였다. 첫 소듐삽입 과정은 0.91, 0.5 및 0.01V의 전위에서 발생하는 결정구조적 변화를 확인하였다. 0.91V에서 확인되는 X-ray 회절결과는 아직까지  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 로 확인된다. 0.91V까지는 전기화학적 반응에 의한 상전이가 없으며, 이 때 발현하는 용량은 전해질과 반응하며 생성되는 SEI 생성에 의한 용량으로 볼 수 있다. 전압이 0.5V까지 낮아졌을 때 최초로 비스무스 금속 결정상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 비스무스산화물이 0.5V 이전에서 전환반응을 통하여 비스무스 금속의 상으로 전환이 완료된다는 것을 확인할 수 있었다. 결정구조적 변화를 통하여 비스무스산화물이 소듐과 전환반응을 하여 용량을 발현하는 물질임을 최초로 확

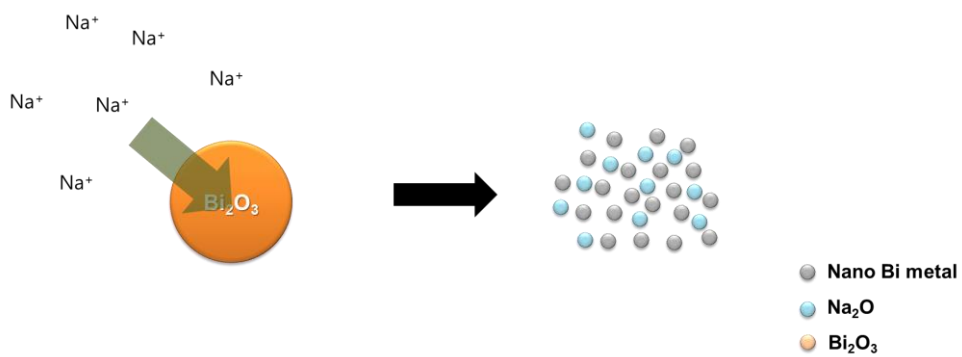


Figure 3.9 전기화학적 반응에 의하여 소듐과 전환반응(conversion)을 통해 나노입자화 되는 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 모식도

인하였다. 전환반응이후 500 mAh/g의 높은 추가용량의 발현에 대하여 이해하고자 0.01V에서의 전극의 결정구조 정보를 확인하였다. 일반적으로 리튬이차전지에서 비스무스 기반의 물질들은 합금화거동을 통해 리튬이차전지가 구동된다고 많은 연구진들이 보고하였다 [33-35]. 잘 알려진 바와 같이 비스무스는 리튬과 합금화 반응을 통하여 LiBi 및 Li<sub>3</sub>Bi로 리튬이차전지를 구동한다. 또한, 비스무스는 리튬과 마찬가지로 소듐에서도 동일한 화학양론적 비율을 갖는 NaBi와 Na<sub>3</sub>Bi의 상을 갖는 것으로 알려져 있다 [15]. 그러나 우리가 확인한 전기화학거동에 따른 전극의 결정구조의 변화에 따르면 0.5V 이하부터 0.01V까지 정전류를 가해 주는 동안 충분한 양의 용량이 나타나고 있음에도 불구하고 비스무스 금속이 합금화에 의한 NaBi 및 Na<sub>3</sub>Bi의 결정구조로 상전이가 되지 않는 것이 확인되었다. 분명한 것은 새로운 상이 생성되지 않은 것으로 볼 때에 비스무스 금속의 상은 여전히 존재하고 있다는 것과 합금화가 되지 않았음에도 불구하고 소듐이온이 여전히 용량을 발현하고 있다. 특히, 미분용량변화 결과와 전압프로파일 결과를 비교하였을 때 소듐은 합금화와 유사한 단계로 특정 반응이 진행되고 있다고 볼 수 있다. 이에 대하여 D. Su 및 연구진들은 비스무스/그래핀 나노복합체를 소듐이차전지로 적용한 결과에서 합금화공정이 아닌 소듐이 격자의 빈공간을 침투해 들어가는 층간 삽입(intercalation)반응을 통해 높은 가역용량을 발현한다고 보고하였다 [19]. 비스무스는 c-축 방향 층간구조(003)를 갖고 있으며 층간의 간격은 3.95Å로 매우 넓은 것으로 알려져 있다. 이처럼 넓은

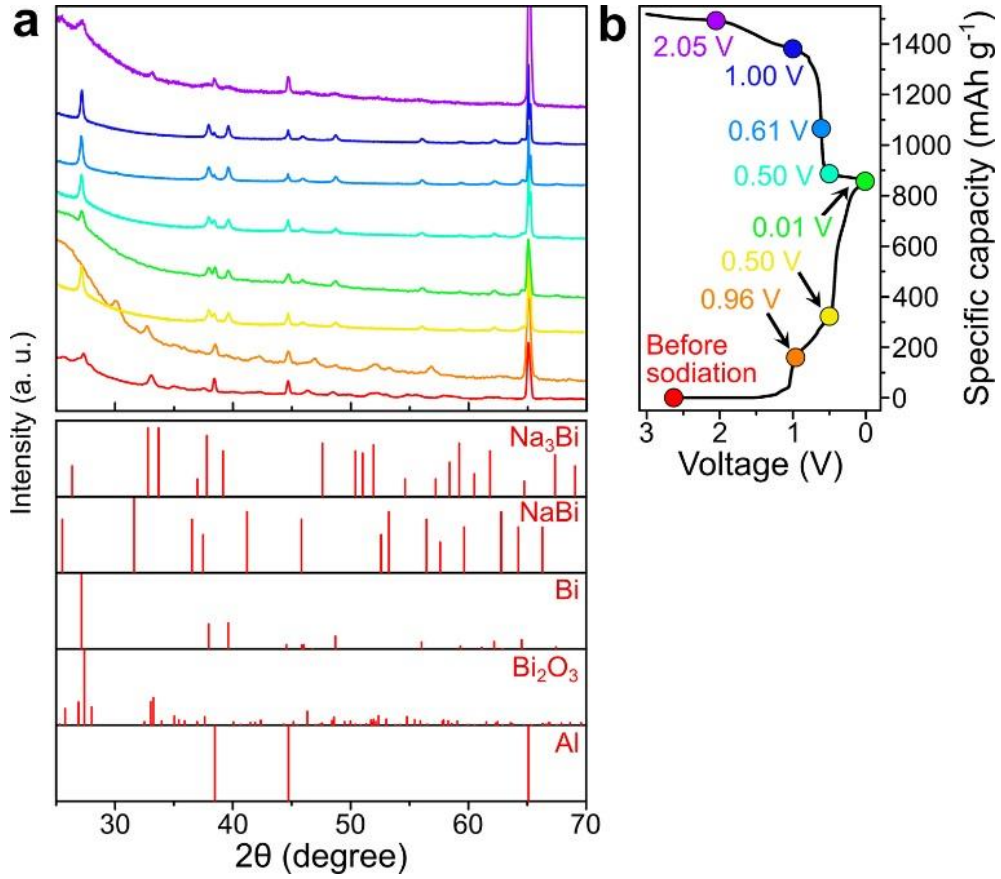
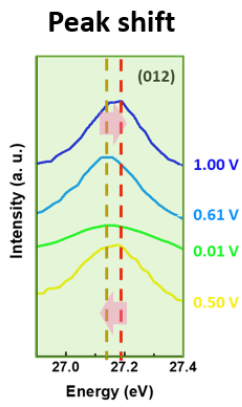


Figure 3. 10 (a) 각각의 전위에서 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )의 결정학적 구조의 변화를 X-선 회절 분석을 통하여 확인한 결과 및 (b) 각각에 해당하는 전위에 대한 전압 프로파일(voltage profile)

공간은 소듐의 intercalation 반응에 대하여 매우 유리한 것으로 보고되었다. 또한, 밀도범함수(Density Functional Theory, DFT)계산을 통하여 비스무스 금속이 소듐의 확산에 충분한 공간을 제공해주며 합금화반응이 아닌 삽입반응으로 소듐이차전지가 구동되는 것으로 보고하였다. 본 연구에서 전기화학적 거동을 분석한 비스무스산화물에서도 전환반응 이후 미분화되어 나온 비스무스 금속에서 마찬가지로의 현상이 나타나는 것으로 보인다. 결정 구조의 결과에 따르면 비스무스 산화물이 sodiation 되는 0.01 V 까지도 어떠한  $\text{Na}_3\text{Bi}$  나  $\text{NaBi}$ 와 같은 소듐 비스무스 합금 상이 나타나지 않고 오직 금속 Bi 상만이 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 전압프로파일 결과도 마찬가지로 0.7V 이하에서 비스무스/그래핀 나노복합체에서의 결과와 비슷하게 나타나는 것을 확인하였다.

Desodiation 반응의 경우, sodiation에서 생긴 비스무스 금속상이 1.00 V까지 계속 유지되고 있는 것이 확인되었다. 이후 계속 desodiation을 진행해주면 2.05V 에서 최초의 비스무스산화물 상이 다시 나타나는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 비스무스산화물과 금속 비스무스 사이에 전환반응이 가역적으로 일어나는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 즉, 비스무스산화물의 소듐이차전지 구동원리는 가역적인 전환반응, 삽입반응으로 생각할 수 있다. 그런데 이 실험 결과에서 나타나는 흥미로운 사항 중 하나는 기존의 연구결과들에서는 리튬이차전지에서 금속산화물이 산화반응을 delithiation 되는 경우 X-ray 회절 분석 등의 결과에서 산화물은 첫 전환반응이 진행된 이후 비정질의 금속산화물이 되면서 아무



### Bragg's Law

$$\rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\rightarrow d < d': \theta \downarrow$$

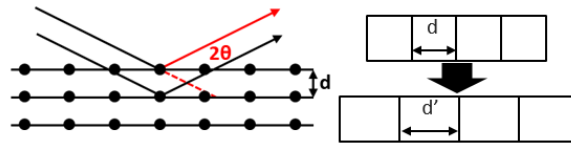
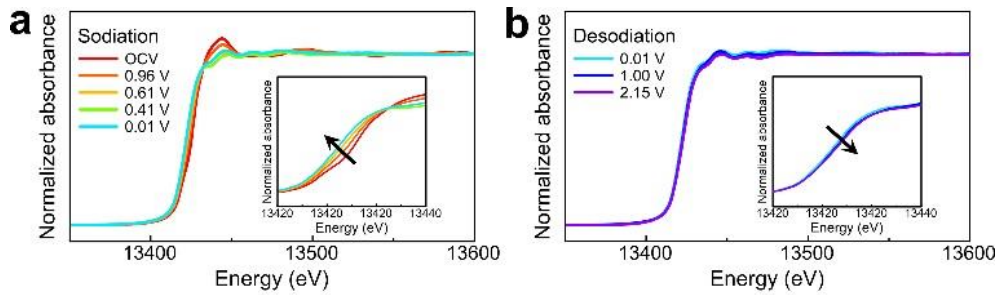


Figure 3. 11 소듐이온의 층간 저장 및 탈리에 따른 (012)면 피크 이동



런 피크가 나타나지 않았다 [37,38]. 반면에, 비스무스의 경우 전기화학적 산화반응에 의하여 산화된 비스무스산화물의 결정구조가 확인되었다는 부분에서 매우 특이한 결과가 나타난 것으로 보여진다. X선 회절패턴에 대한 결과를 좀더 자세히 분석하기 위하여 27.2도 근처에서의 피크 이동에 대해서 확인한 결과를 그림 3.11에 나타내었다. (012)면에 해당하는 피크는 소듐이 탈삽입되는 과정동안 NaBi, Na<sub>3</sub>Bi로 상의 변화는 나타나지 않았으나, 피크의 이동이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 피크의 이동은 Bragg's law에 의하여 보면 lattice parameter의 변화로 이해할 수 있다. 소듐이 비스무스 상의 빈격자에 삽입되면서 축간간격이 벌어지면서 피크의 이동이 발생하였으며, 소듐이 빠져나오면 다시 피크의 위치가 원래대로 돌아가는 것으로 볼 수 있다. 즉, 어떤 다른 이유에 의해서 XRD에서 상의 변화는 관찰되지 않았으나, 비스무스가 특정한 공간으로 저장되는 메커니즘으로 예상할 수 있다. 이는 Na<sub>3</sub>Bi에 대한 연구결과들로부터 지금까지의 결과에 대한 원인을 유추할 수 있다. Na<sub>3</sub>Bi는 3-D topological Dirac semimetal로 불리는 물질군으로 분류되는 물질로 3-D topological Dirac semimetal은 새로운 양자상태에 놓여 있는 물질로 쉽게 3차원 구조의 graphene이라고 이해할 수 있다 [39]. 특히, Na<sub>3</sub>Bi는 판상구조를 갖는 비스무스 층과 소듐 층의 반복적인 구조로 이루어져 있으며, 매우 불안정한 상으로 제한된 상태의 실험조건 하에서만 존재하는 것으로 알려져 있다 [40, 41]. 층상구조를 갖는 비스무스와 소듐의 반복적인 구조는 앞서 X선 회절 분석에서 피크의 이동과 같이



**Figure 3. 12 비스무스의 L3 edge에 대한 X-ray absorption near edge structure (XANES) 분석 결과 (a) sodiation (b) desodiation**

소듐이 빈격자사이로 들어가는 현상에 대한 결과와 일치하는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 층상으로 소듐이 저장되면서 3-D topological Dirac semimetal과 같이 전도성이 매우 우수한 3차원 벌크형태의  $\text{Na}_3\text{Bi}$ 가 형성되지만 불안정한 상에 의하여 *ex-situ* XRD 분석을 진행할 때에 상이 분해되어 비스무스상만 존재하는 것으로 예상할 수 있다.

비스무스소듐 합금으로 변화하는 과정에서의 산화가 변화로부터 합금의 형성분석을 수행하기 위하여 첫 번째의 충방전 과정 동안의 *ex-situ* X-ray Adsorption Near Edge Structure(XANES) 분석을 진행하였다. 비스무스의  $L_3(13,419\text{eV})$  edge 에너지 변화를 통하여 비스무스의 산화가 변화를 확인하고 결정구조적 변화를 유추하였다.

Sodiation 동안의 XANES 결과를 그림 3.11.a에 나타내었다. 반응이 진행되는 동안 피크의 위치 및 크기가 변화하는 것이 확인되었다. 반응이 진행될수록 White line의 피크 크기는 감소하고, 피크의 위치는 에너지가 낮아지는 방향으로 이동하는데 특히, 0.61V 이상의 전압에서 피크의 변화가 더 크게 나타나는 것을 확인하였다. 반대로, desodiation이 진행되는 동안에는 피크의 크기는 원래대로 증가하고 있으며, 피크 위치는 에너지가 커지는 방향으로 이동하는 것을 확인하였다. 그러나 desodiation 반응에서는 sodiation 반응에 비하여 피크의 변화가 크지는 않았다. 비스무스 원자의 산화가 변화를 통하여 내부 결정상태의 변화를 확인할 수 있으며, XANES 결과를 미분한 결과를 그림 3.12. 에 도시하였다. 첫 번째 미분값 도표로부터 전극이 전기화학적반응을 시작하는 최초의 개방회로

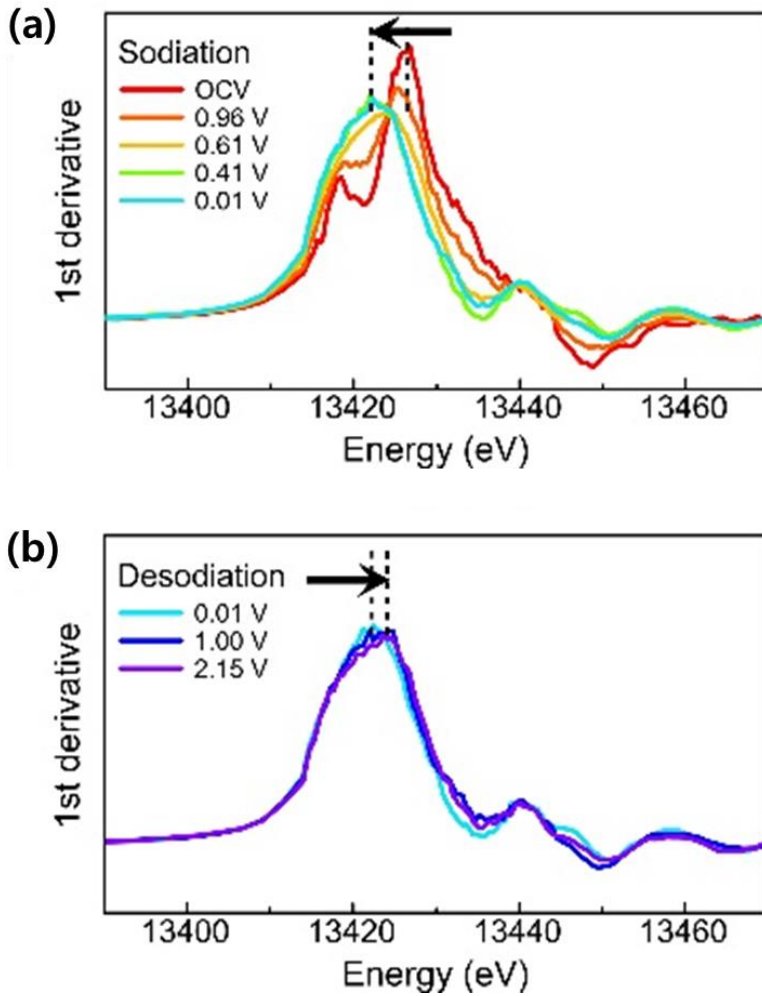


Figure 3. 133 비스무스(Bi) L3 edge에 대한 XANES 분석 결과를 1차 미분하여 도시한 그래프

전압(Open Circuit Voltage, OCV) 피크는 13426.4 eV에 해당하며, 전류가 인가됨에 따라 전압이 변하면서 피크의 위치도 각각 0.41 V까지의 전압변화를 확인하여 볼 때, 0.61 V에서 13423.9 eV로, 0.41 V에서 13421.9 eV로 이동하는 것과 피크의 모양이 변하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 더 낮은 sodiation이 더 진행되는 0.41 V 와 0.01 V 사이의 전압범위 내에서 분석한 두 개의 피크는 크게 변화가 없었다. 이미 0.41 V 이하의 전압 범위에서  $\text{Bi}^{3+}$ 의 피크가  $\text{Bi}^0$ 로 이동하여 왔으며, 즉, 이는 앞서 확인한 X-ray 회절 결과와 잘 일치되는 결과임을 알 수 있다. 0.50 V에서의 XRD의 결과와 동일하게, 상의 변화가 발생하지 않음을 설명하고 있다. 즉, XRD와 XANES 결과를 통하여 금속 비스무스가 생성되는 전환반응이 0.50 V에서 거의 완료된다는 것을 확인할 수 있다. Desodiation 반응에서는, XANES 피크가 에너지가 증가하는 방향으로 약간 이동하는 것을 확인하였다. 2.15V에 해당하는 에너지는 13423.0 eV로 최초 OCV 상태의 에너지까지 재이동하지는 않았지만 Sodiation 반응에서 0.61 V에 해당하는 에너지 값까지 이동하여 온 것을 확인하였다. 이는 금속 비스무스가 desodiation 되면서 산화되는 것으로 볼 수 있으며 다만, 비스무스 산화물이 반응 전부터 변하지 않고 그대로 존재하고 있던 것이 아니라 전기화학적 거동에 의하여 다시 재결합 또는 재결정화된 비스무스산화물로 이해할 수 있다.

앞선 전기화학적 결과 및 XRD, XANES 결과 및 문헌을 바탕으로 비스무스산화물의 소듐이차전지 반응 기작은 전환 반응과 탈삽입 반응, 합금화

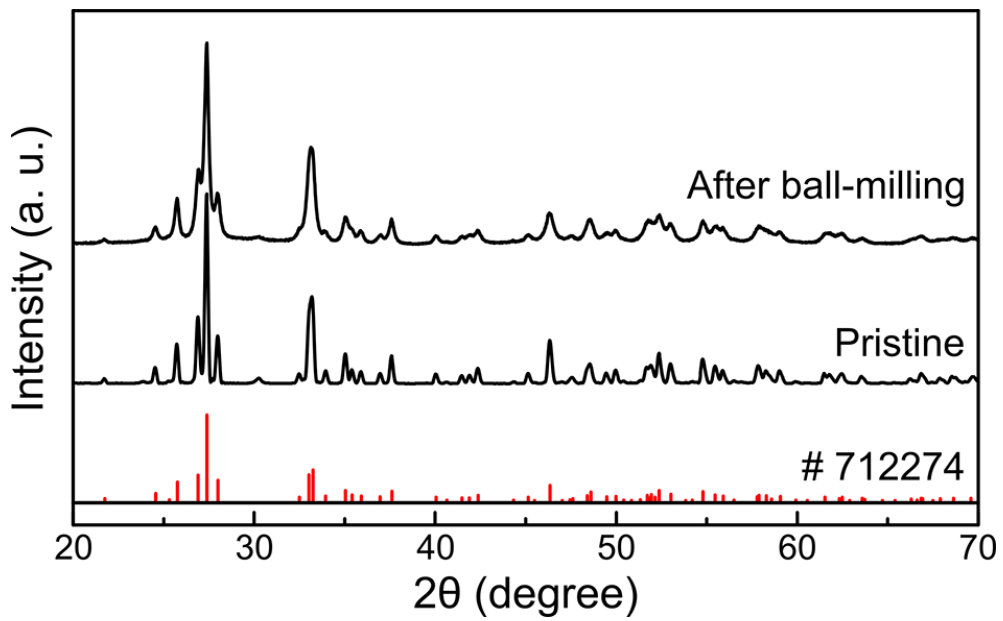


Figure 3. 144 비스무스산화물( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )를 고에너지볼밀방법을 이용하여 표면에 탄소 코팅한 전 후 결정구조의 변화

반응이 모두 일어나는 반응으로 이루어진다고 제안 할 수 있다. 전류가 인가되면 첫 단계로 비스무스산화물이 보통의 금속산화물에서 나타나는 전환반응을 거쳐 비스무스소듐 합금으로 환원되고, 이후, 비스무스소듐 금속은 낮은 전압까지 소듐이온의 삽입 및 확산에 의하여  $\text{Na}_3\text{Bi}$ 로 합금화가 진행되게 된다. 이후, 산화반응을 통해서 빈격자에 있던 소듐이 빠져나오고 다시 전환반응을 통하여 비스무스산화물로 바뀐다. 기존까지 주석 산화물, 아연 산화물, 갈륨 산화물과 같은 여러 고용량의 음극 물질은 전환반응 후에 합금 반응이 진행된다고 보고되어 왔다. 그리고 이와 같은 음극소재들은 리튬이차전지에서 나타나는 전기화학적 반응기작과 동일하다고 볼 수 있다 [42]. 그러나 합금화 반응에서 생성되는 물질의 특이한 양자물리적 특성에 의하여 벌크형태의 그래핀과 같은 매우 우수한 전기전도성을 갖는 물질이 전기화학적으로 합성될 뿐 만 아니라, 소듐이 층상으로 탈삽입되어 고속충방전에 매우 유리한 조건이 형성되어 짐을 확인하였다. 층간으로 이동한 양이온은 2차원 형태로 소듐이 저장되기 때문에 훨씬 빠르게 소듐을 받아들이게 되고 빠른 전자의 이동은 이를 더욱 가속시켜준다 (그림 3.15).

이에 대한 결과를 좀더 구체적으로 확인하기 위하여 비스무스산화물의 전기화학적 성능개선을 위하여 전도성 카본 소재와 복합화를 통해 전기전도성을 높이고 고속충방전의 가능성을 확인하였다. 비스무스산화물과 카본(super P)를 7:3의 무게비로 섞어준 뒤 12시간동안 고에너지볼밀 (High Energy Ball-mill)을 통하여 표면에 카본층을 코팅하도록 유도하였다.

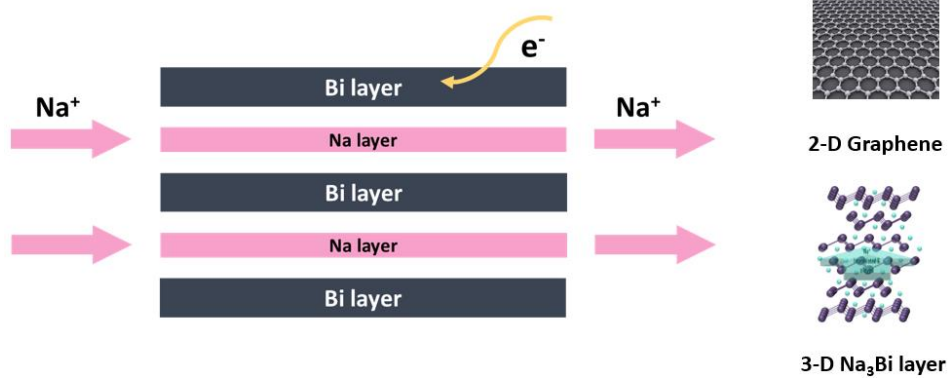


Figure 3. 155  $\text{Na}_3\text{Bi}$  상에 의한 고속충방전 개념도



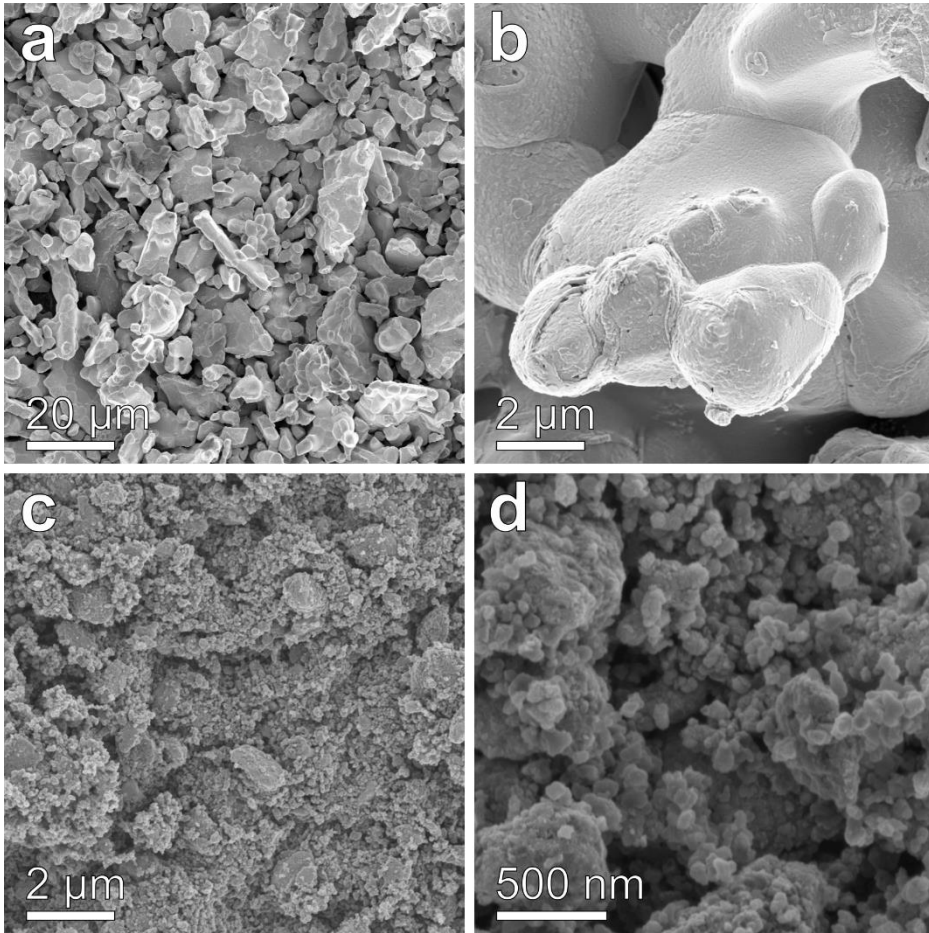


Figure 3. 166 주사전자현미경(SEM) 분석 결과 (a)와 (b) 각각 고에너지볼밀 전, (c)와 (d) 고에너지볼밀 후

고에너지볼밀링에 의한 상변화 여부에 대해서 확인하기 위하여 X-ray 회절분석을 진행한 결과를 그림 3.13에 도시하였다. 고에너지볼밀은 높은 회전속도를 이용하여 볼밀을 하는 장비로 비용액상 반응을 유도할 때 사용되기도 하기 때문에 상변화 여부를 확인할 필요가 있다. 고에너지 볼밀을 시행한 전후의 비스무스산화물 및 비스무스산화물/카본 복합체에 대한 XRD 분석을 진행한 결과, 결정구조적인 변화는 확인되지 않았다. 반면, XRD 피크들의 너비가 넓어진 것으로 보아 볼밀링 후에 입자 크기가 감소한 것으로 유추 할 수 있었으며 이를 주사전자현미경을 통하여 확인하였다. 그림 3.15에 도시된 결과에 의하면 고에너지 볼밀을 시행하기 전의 입자의 크기는 평균적으로 10 $\mu$ m 내외였으나 볼밀을 시행한 후의 입자는 100-200nm의 나노입자화된 것을 확인할 수 있었다. 이 비스무스산화물/탄소 복합체의 소듐이차전지 가역용량을 확인한 결과 각각 714.3mA/g과 1428.6mA/g 의 전류밀도로 충방전 시, 637.1 mAh/g, 581.4 mAh/g의 용량을 발현하는 것으로 확인되었다 (그림 3.16). 50 mA/g의 전류밀도에서 676.7 mAh/g의 가역용량이 약 15배 가속하였을 때와 30배에 가까운 고속충방전을 수행하였을 때에도 용량의 감소가 거의 없으며, 2회 충방전 시의 전압프로파일을 비교하여 볼 때 저항에 의한 전압강하가 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 비스무스산화물이 고속충방전에 매우 유리한 물질임을 확인할 수 있었다 (그림 3.17)

또한, 400mA/g의 전류밀도로 20 회까지의 용량을 확인하여 소듐이차전지로서의

응용가능성을 확인하였다. 단순한 방법으로 제조된 복합체의 전압 프로파일로부터 동일한 전압평탄면이 나타나는 것을 확인하였으며, 이에 따라 복합체도 앞서 설명한 것과 동일한 전기화학적 거동을 갖는 것으로 확인하였다. 매우 간단한 합성 방법으로 전기화학적 특성이 뛰어난  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{carbon}$  복합체를 합성함으로써 소듐이온전지에서 비스무스 산화물의 가능성을 제시하였다.

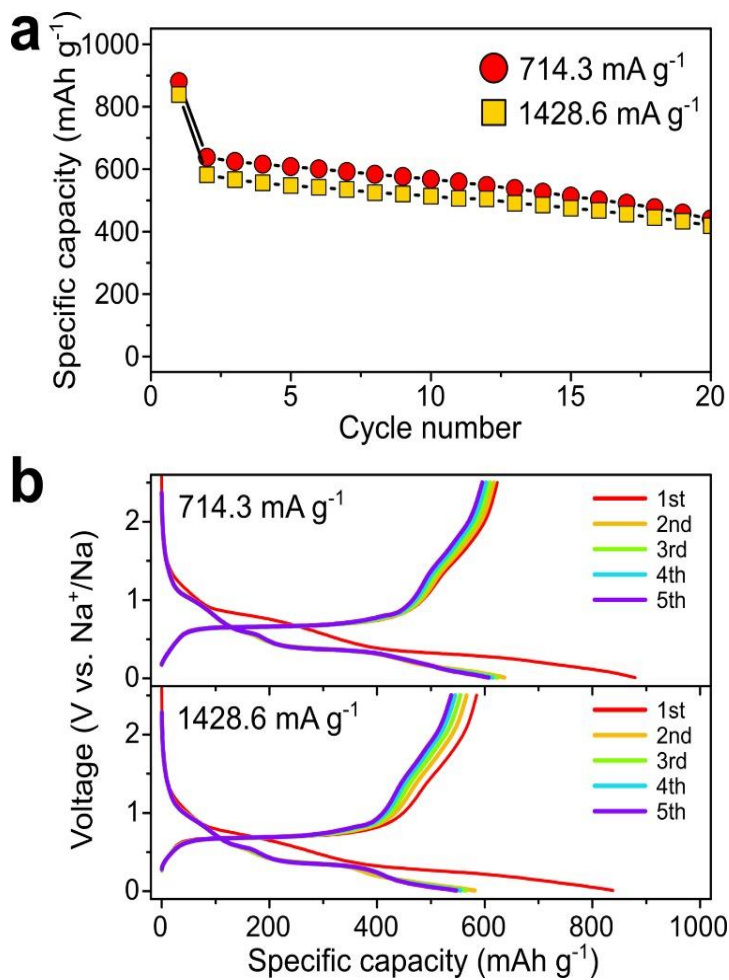


Figure 3. 17 비스무스산화물/카본 복합소재에 대한 소듐이차전지의 전기화학적 분석 결과 (a) 충방전 테스트, (b) 전압프로파일(voltage profile) 분석

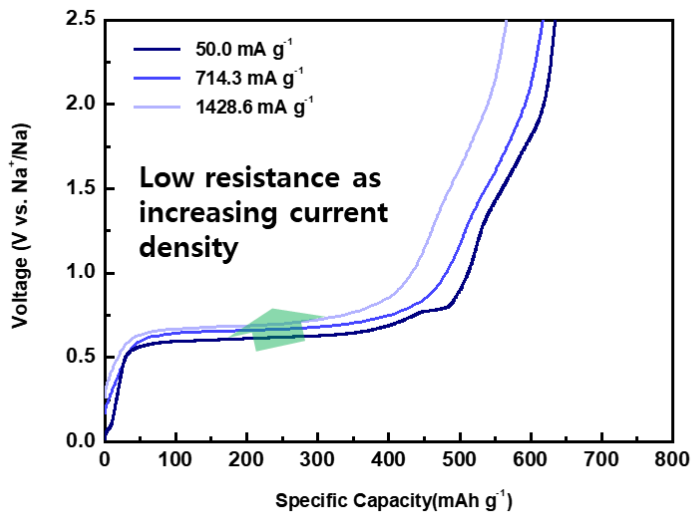
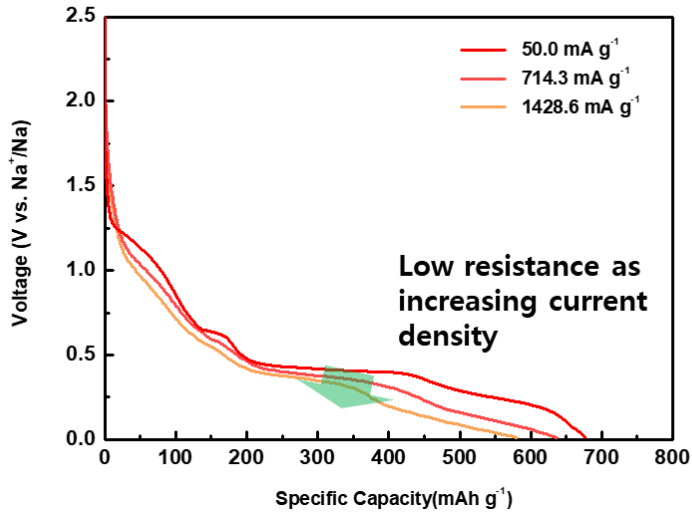


Figure 3. 178 충방전의 전류밀도(50, 714.3, 1428.6 mAh/g)를 높일 때 발생하는 전압 강하 비교

### 3.4. 결 론

본 연구에서는 비스무스 산화물을 이용하여 소듐이차전지로 응용 가능성을 확인하고 소듐이차전지 내에서의 전기화학적 거동에 대해서 살펴보았다. 안정적인 반응전위, 전환반응 이후, 비스무스 금속의 합금화반응으로 까지 이어지는 연속적인 sodiation 반응은 금속 비스무스만 사용했을 경우보다 훨씬 우수한 가역용량을 발현할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 전기화학적 변화에 따른 결정구조적인 변화를 분석하기 위하여 *ex-situ* XRD 분석을 시행하였다. 각각의 전위에서 비스무스산화물이 소듐과 반응하면서 비스무스 금속으로 전환되는 과정을 통해 비스무스산화물이 전환반응으로 용량을 발현하는 것을 확인하였다. 연속적으로 비스무스 금속이 소듐과 합금화반응을 통하여 추가적인 용량을 발현할 것으로 예상하였으나, XRD 결과를 통하여 비스무스 소듐이 계속 반응하여 들어가는 과정 동안에서 비스무스금속은 소듐-비스무스 합금으로 바뀌지 않는 것처럼 보였다. 그러나  $\text{Na}_3\text{Bi}$ 가 매우 불안정한 물질로 *ex-situ* XRD 분석의 한계로 인하여 상이 나타나지 않았던 것으로 확인할 수 있었다. 특히, 3-D topological Dirac semimetal의 양자물리적 성질에 의하여 매우 우수한 전기전도도를 갖게 될 뿐 만 아니라, 소듐을 2차원 층상구조로 저장함에 따라, 고속충방전에 유리한 물질임을 예측할 수 있었다. 고속충방전 실험을 위하여 카본복합체 구조인 비스무스산화물/카본 복합체를 고에너지볼밀(High Energy Ball-milling) 방법을 통하여 제조하였다. 비스무스/카본 복합체는 높은 전류밀도에서도 거의 용량감소 없이 매우

높은 용량을 발현하였으며, 25사이클까지 가역용량을 발현하는 것을 확인함으로써 향후, 소듐이차전지의 음극소재로서 가능성을 확인하였다. 뿐만 아니라, 본 연구를 통하여 차세대 전기자동차 등 고출력 고밀도 에너지 소재로서 적용 가능성이 높은 소재를 제안할 수 있었다.

### 3.5 참고문헌

- [1] S. -W. Kim, D. -H. Seo, X. Ma, G. Ceder and K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 710
- [2] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada and S. Komaba, *Nat. Mater.*, 11 (2012) 512
- [3] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 947
- [4] S. -H. Yu, M. Shokouhimehr, T. Hyeon and Y. -E. Sung, *ECS Electrochem. Lett.*, 2 (2013) A39
- [5] K. Nobuhara, H. Nakayama, M. Nose, S. Nakanishi and H. Iba, *J. Power Sources*, 243 (2013) 585
- [6] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings and C. Wang, *Nat. Comm.*, 5 (2014) 4033.
- [7] H. Kim, J. Hong, Y. -U. Park, J. Kim, I. Hwang and K. Kang, *Adv. Funct. Mater.*, 25 (2015) 534.
- [8] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, *Nat. Commun.*, 5 (2014) 4033
- [9] Ning Zhang, X. Han, Y. Liu, X. Hu, Q. Zhao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* 5(5) 2015 1401123
- [10] L. Baggetto, J. K. Keum, J. F. Browning, G. M. Veith, *Electrochem. Commun.*, 34 (2013) 41
- [11] Y. J. Kim, Y. W. Park, A. Choi, N. -S. Choi, J. S. Kim, J. S. Lee, J. H. Ryu, S. M. Oh, Kyu Tae Lee, *Adv. Mater.*, 25 (2013) 3045



- [12] Y. Liu, N. Zhang, L. Jiao, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 25(2) (2015) 214
- [13] J. Sun, H. –W. Lee, M. Pasta, H. Yuan, G. Zheng, Y. Sun, Y. Li, Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, 10 2015, 980
- [14] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.*, 21 (2012) 65
- [15] L. D. Ellis, B. N. Wikes, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *ECS Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A416
- [16] S. C. Jung, D. S. Jung, J. W. Choi, Y. –K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 1283
- [17] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20805
- [18] L. D. Ellis, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *ECS Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A1801
- [19] D. Su, S. Dou, G. Wang, *Nano Energy*, 12 (2015) 88
- [20] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20805
- [21] J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Angew. Chem.*, 125 (2013) 4731
- [22] J. Sangster, A.D. Pelton, *Journal of Phase Equilibria*, 12(4) (1991) 451
- [23] W. xianmin, T. Nishina, I. Uchida, 104(1) (2002) 90
- [24] N. R. Kim, H. J. Yoon, M. E. Lee, H. –J. Jin, Y. S. Yun, *KIC News*, 20(3) (2017) 15
- [25] X. Zhou, X. Liu, Y. Xu, Y. Liu, Z. Dai, J. Bao, *J. Phys. Chem. C*, 118(41) (2014) 23527

- [26] H. Fan, H. Li, B. Liu, Y. Lu, T. Xie, D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, (2012) 4853
- [27] S. P. Adhikari, H. Dean, Z. D. Hood, R. Peng, K. L. More, I. Ivanov, Z. Wu, A. Lachgar, *RSC Adv.*, 5 (2015) 91094
- [28] J. Zhang, W. Dang, X. Yan, M. Li, H. Gao, Z. Ao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 23476
- [29] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, London, England: Oxford University Press. p.890 ISBN 0-19-855370-6, (1984)
- [30] G. Malmros, *Acta Chemica Scandinavica*, 24 (1970) 384
- [31] Y. Xu, Y. Zhu, Y. Liu, C. Wang, *Adv. Energy Mater.*, 3 (2013) 128
- [32] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. -M. Tarsson, *Nature*, 407 (2000) 496
- [33] O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D. M. Schleich,, *J. Power Sources*, 94 (2001) 94 169
- [34] W. Xianming, T. Nishina, I. Uchida, *J. Power Sources*, 104 (2002) 90
- [35] C. -M. Park, S. Yoon, S. -I. Lee and H. -J. Sohn, *J. Power Sources*, 186 (2009) 206
- [36] S. Permien, S. Indris, U. Schürmann, L. Kienle, S. Zander, S. Doyle and W. Bensch, *Chem. Mater.*, 28 (2016) 434
- [37] M. M. Butala, K. R. Danks, M. A. Lumley, S. Zhou, B. C. Melot, R. Seshadri, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 6496
- [38] S. -H. Yu, D. J. Lee, M. Park, S. G. Kwon, H. S. Lee, A. Jin, K. -S. Lee, J. E. Lee, M. H. Oh, K. Kang, Y. -E. Sung, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 11954

- [39] Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S. -K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, Y. L. Chen, *Science*, 343 (2014), 864-867
- [40] X. Cheng, R. Li, X. -Q. Chen, D. Li, Y. Li, arXiv, 1404.1157 (2014) 1
- G. Zhang, S. Hou, H. Zhang, W. Zeng, F. Yan, C. C. Li, H. Duan, *Adv. Mater.*, 27 (2015) 2400
- [41] S. K. Kushwaha, J. W. Krizan, J. Xoing, T. Klimczuk, Q. D. Gibson, T. Liang, N. P. Ong, R. J. Cava, *J. Phys. Condens. Matter*, 26 (2014) 212201
- [42] S. B. Patil, I. Y. Kim, J. L. Gunjekar, S. M. Oh, T. Eom, H. Kim, S. -J. Hwang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 18679

## **Abstract**

# **Synthesis and Characterization of Bismuth-based Materials for High Power & Energy Li/Na-ion Batteries**

Min-Kun Kim

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In recent years, there has been an increasing demand for high performance secondary batteries due to high performance electronic devices and development of electric vehicles. Particularly, it is important to develop a material having high capacity per unit area. It seems that the high energy storage capacity in a limited space is important to develop energy storage system(ESS) or high performance electric vehicles. In addition, materials for high-speed charging and discharging have been demanded not only in electric vehicles but also in all areas where Li-ion batteries are used.

Many researches have been made on materials having high charge/discharge performance via morphology controls, minimize the particle size and

integrating with other materials. However, no remarkable break through has been found.

In this thesis, not only nano synthesis technology, but also the internal characteristics of the materials were investigated to develop a high capacity material. Morphological control method is limited way to pull up the battery performance. Therefore, a new review of the material's internal characteristics is essential choice. Bismuth is one of the materials that have not been studied relatively in the Li-ion battery and has no specificity in terms of capacity per unit mass. However, in terms of unit volume, bismuth exhibits a very high capacity. Moreover, it also has a high lithium ion diffusion coefficient that allows lithium ions to move much faster than other materials. In chapter 2, porous bismuth/carbon composite was synthesized from metal-organic frameworks. In metal-organic frameworks, the metal and organic materials regularly arranged at the atomic level. After carbonization, it favoured to form a highly dispersed metal/carbon structure. The porous structure bismuth/carbon composite exhibited excellent characteristics in terms of capacity and lifetime stability even at a high charge/discharge rate.

In addition, bismuth is more attractive material in sodium ion battery. Sodium-bismuth alloy( $\text{Na}_3\text{Bi}$ ) is known to exhibit the properties of a 3D Topological Dirac Semimetal (TDS), which is a three-dimensional structure exhibiting graphene-like properties. And sodium-bismuth alloy( $\text{Na}_3\text{Bi}$ ), exists in the form of a layered structure in which bismuth and sodium layer

are repeated (Bi-Na-Bi). These formation seems to be graphite layer. It has been found that sodium is rapidly intercalated and alloyed through intercalation through *ex-situ* XRD and *ex-situ* XANES analysis. In addition, the bismuth is a material in which the capacity is hardly reduced even at a very fast charge / discharge rate when sodium is charged and discharged. It is possible to provide a sodium secondary battery anode material having high-speed charge and discharge. By applying bismuth to lithium and sodium secondary battery materials, high volumetric capacity and performance improvement characteristics of secondary batteries are presented. From these researches, a new direction is introduced in the area of high capacity and high power energy materials in the future.

**Keywords:** Lithium ion batteries, Sodium ion batteries, High power, High energy density, energy storage systems for EVs.

**Student number:** 2011-30276