

헤테로 계면을 갖는 이차전지용 음극소재 연구 동향

박기대·조중상^{*,†}

충북대학교 신소재공학과, *충북대학교 공업화학과

Research on Anode Materials with Heterointerface for Rechargeable Batteries

Gi Dae Park and Jung Sang Cho^{*,†}

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 28644, Republic of Korea

^{*}Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju 28644, Republic of Korea

Abstract: 충방전이 가능한 이차전지 기술은 높은 에너지밀도 및 출력 성능을 요구하는 다양한 장치의 수요 증가에 따라 지속적인 연구개발이 진행 중이다. 특히, 전기화학적 전환 및 합금 반응에 의해 동작하는 고용량 신규 소재에 대한 연구가 리튬 이온 및 차세대 나트륨, 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로서 최근 주목받고 있다. 금속, 금속산화물 및 금속칼코겐화물을 포함하는 다양한 음극 소재는 기존의 상용화된 흑연 소재에 비해 높은 용량을 나타내지만 충방전 시 큰 부피변화를 및 낮은 전기전도도는 해당 소재의 상용화에 큰 걸림돌로 작용한다. 최근, 전기화학 반응 후 헤테로 계면을 형성하는 멀티 음이온 조성의 신규 음극 소재에 대한 연구가 진행 중이다. 헤테로 계면을 형성하는 멀티 음이온 조성의 전극소재는 기존 소재가 갖는 반복적인 사이클 동안의 불안정한 구조적 특성 및 낮은 출력성능을 개선할 수 있기 때문에 리튬뿐만 아니라 나트륨 및 칼륨 이온 배터리의 신규 음극 소재로서 연구되고 있다. 본 기고에서는 최근 헤테로 계면을 갖는 이차전지용 음극 소재에 대한 개발 현황 및 연구 동향을 심층적으로 논한다.

Keywords: heterointerface, rechargeable batteries, anode materials, multianion, electrochemical reaction

1. 서 론

화석 연료의 고갈 및 지구 온난화 이슈는 전 세계적 공동 문제로서 인류가 함께 해결해 나아가야 할 중요한 에너지적 문제이다. 따라서, 새로운 에너지원을 발견하고 이를 개발하는 것이 중요할 뿐만 아니라 에너지를 효과적으로 저장하고 효율적으로 사용할 수 있는 에너지저장시스템에 대한 기술개발 또한 중요한 연구분야로 각광을 받고 있다 [1,2]. 리튬 이온 배터리는 이러한 측면에서 인류에게 현재 가장 기술적 친밀성과 우수성을 갖는 기술이다. 핸드폰 및 다양한 웨어러블 장치들의 소형 배터리에서부터 전기자동차에 사용되는 중

대형 배터리, 더 나아가 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS)의 대용량 배터리 시스템에 이르기까지 고용량 및 고성능 리튬 이온 배터리의 연구 개발은 지속적인 기술적 발전의 요구를 받고 있다[3,4]. 다른 한편으로, 리튬 자원의 희소성에 대한 문제로서 리튬을 대체할 수 있는 나트륨 또는 칼륨 이온 배터리에 대한 연구 개발 역시 주목을 받고 있다[5,6].

이러한 배터리 기술 연구에 있어서 현재 리튬 이온 배터리의 양극재에 대한 연구는 Ni의 함량을 늘리는 것뿐만 아니라 전압 범위의 향상을 통해 에너지밀도를 향상시키고자 하는 연구 흐름을 보여주고 있다[7,8]. 흑연은 음극재로서 안정적인 수명 특성을 나타내지만 낮은 용량으로 인한 낮은 에너지 밀도라는 단점을 해결하고자 전기화학 전

주저자 (E-mail: jscho@cbnu.ac.kr)

환 또는 합금 반응에 의해서 고용량을 발휘할 수 있는 금속 또는 금속산화물 및 금속칼코겐화물 등의 소재들이 새롭게 연구되고 있다[9-11]. 하지만, 이러한 새로운 전기화학적 반응 메커니즘에 대한 구동은 전극 소재의 급격한 부피 팽창과 수축의 반복적인 작용에 따라 구조체적 스트레스의 원인이 되어 낮은 수명 특성을 나타낸다. 이는 리튬 이온 배터리뿐만 아니라 나트륨 또는 칼륨 이온 배터리의 음극 소재에 대한 적용에서도 동일한 문제가 되며, 심지어 더 심각한 부피 변화로 인해 배터리 단수명의 중요한 원인으로 작용한다[12,13].

앞선 문제점을 해결하기 위해서 다양한 전략들이 보고되고 있다. 속이 비어 있는 구조, 다중 껍질 구조, 다중 공간 구조, 3차원 다공성 구조 등 다양한 나노 구조화된 전극 소재는 음극 소재의 급격한 부피 변화에 따른 구조체적 스트레스를 완화시킬 뿐만 아니라 전해질의 빠른 침투를 용이하게 한다. 또한, 리튬 이온의 확산 거리를 단축시킴으로써 배터리의 빠른 출력 특성을 가능케 한다[14,15]. 탄소 소재와의 복합화 전략 또한 전기전도도 향상 및 구조체적 안정성 향상을 통해 배터리의 장수명과 빠른 출력특성에 기여한다[16,17]. 최근, 전기화학적 반응 이후 헤테로 계면이 형성되는 멀티 음이온 구조의 음극 소재에 대한 연구가 진행 중이다. 이는 헤테로 계면에서 형성될 수 있는 내부 자기장 형성에 따른 빠른 전기화학적 kinetics 향상에 따른 고용량 및 고출력 효과와 부피 변화의 완화에 따른 구조체적 안정성 획득이 가능하여 이러한 장점을 바탕으로 다양한 멀티음이온 구조의 음극 소재가 새롭게 평가되고 있다[18,19].

헤테로 계면이라고 명명하였을 때, 2가지 형태적 정의를 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 소재 단계에서 물리적인 헤테로 계면을 처음부터 형성하고 있는 상태이다. 금속, 금속산화물, 금속칼코겐화물이 각각 야누스 형태의 헤테로 계면을 형성하거나, 각각이 전도성 카본 소재와 헤테로 계면을 형성하는 것들도 포함된다고 볼 수 있다. 두 번째는 멀티 음이온 형태(M-XY)가 전기화학 전환 반응 이후 M-XY로 다시 돌아가지 않고 MX/MY의 헤테로

계면을 형성하며 나뉘는 형태를 의미한다. 첫 번째 정의와 비교하여 두 번째 개념적 정의의 헤테로 계면은 음극 소재의 경우 나노 스케일 단위로 헤테로 계면을 형성할 수 있기 때문에 이에 따른 전기화학적 향상 효과가 매우 크다고 볼 수 있다. 본 기고에서는 두 번째 정의의 멀티음이온 형태의 음극 소재에 대한 최신 연구 동향에 있어서 배터리 종류별 음극 소재에 대한 최신 동향과 헤테로 계면을 갖는 음극 소재에 대한 전기화학적 메커니즘 분석에 대한 최신의 분석 기술들에 대해서 다루고자 한다.

2. 본 론

2.1. 헤테로 계면의 리튬 이온 배터리 음극 소재

2.1.1. Metal selenite

최근, 금속산화물(metal oxide)과 금속셀레늄화물-(metal selenide)의 중간체인 금속셀레나이트(metal selenite)를 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 적용한 연구 결과들이 다양하게 보고되고 있다[20-22]. 리튬 이온 배터리의 음극소재로서 금속산화물은 전기화학적 전환 또는 합금 반응에 따라 고용량을 발휘할 수 있는 장점이 있지만 리튬 이온과 전환 반응 시 형성되는 Li_2O 의 생성 반응이 느려 낮은 출력 특성을 갖는다. 반면, 금속셀레늄화물은 금속산화물과 비교하여 상대적으로 낮은 이론 용량을 보이지만, 전환 반응 시 형성되는 Li_2Se 의 전환 속도가 상대적으로 Li_2O 와 비교하여 빠르기 때문에 향상된 출력 성능을 기대할 수 있다. 하지만, 금속산화물과 금속셀레늄화물은 공통적으로 반복적인 사이클 동안 전기화학 반응 시 소재의 급격한 부피 변화로 인해 불안정한 구조체적 특성을 갖는다. 이러한 관점에서 금속셀레나이트 소재는 금속산화물과 금속셀레늄화물의 각각의 장점을 가지고 단점을 보완할 수 있는 새로운 음극 소재로서 최근 조명되고 있다.

Figure 1은 최근 새롭게 보고된 다양한 금속셀레나이트 소재들의 리튬 이온 배터리 음극소재로의 적용에 대한 연구 결과들을 나타낸다.

Jiang *et al.*은 금속셀레나이트 조성을 최초로 리

튠 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였다[20]. cobalt acetate tetrahydrate와 selenium oxide를 포함하는 수용액을 기반으로 수열합성법을 통해 준안정상을 갖는 $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 나노시트를 합성했으며 이에 대한 리튬 이온 배터리의 음극 소재로의 전기화학적 특성을 평가하였다. 이후, Park *et al.*은 분무열분해공정과 간단한 산화공정을 통해 anhydrous cobalt selenite microsphere를 합성했다[21]. 금속셀렌화물의 금속산화물로의 전환 시 시간별 조건에 따른 순수한 금속셀레나이트가 형성될 수 있는 최적의 조건을 탐색하였으며 그 결과, 금속셀레나이트 상이 금속셀렌화물로부터의 산화반응을 통해 얻어질 수 있음을 확인하였다. 먼저, 구형의 cobalt selenide와 탄소가 복합된 분말 합성을 위해 분무열분해공정이 활용되었다. 이후 산화 시간별 확인을 통해 cobalt selenite 상이 형성되는 시점을 Figure 1(a)의 XRD 데이터를 통해서 확인할 수 있다. XRD 결과를 통해 금속셀렌화물로부터 금속셀레나이트 상의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

Figure 1(b)는 단결정에 가까운 고결정성의 cobalt selenide가 cobalt selenite로 전환 시 작은 나노 결정으로 분리되며, 나노 포어들이 구조체 내 형성됨을 나타낸다. Figure 1(d)의 EDS 맵핑 이미지를 통해 cobalt selenite 형성에 따른 Se과 O가 충분히 확인되었으며 이를 통해 금속셀레나이트로의 상전환이 되었음을 확인할 수 있다. Figure 1(e)-(j)는 hollow nanosphere substrate에 cobalt salt를 함침하여 후열처리 공정을 통해 $\text{CoSe}_x\text{-C}$ nanosphere를 형성시킨 후, 탄소가 연소되지 않는 조건에서 산화 처리하여 최종 $\text{CoSeO}_x\text{-C}$ nanosphere를 합성한 연구 결과이다[23]. Figure 1(e)-(h)는 $\text{CoSe}_x\text{-C}$ 에서 $\text{CoSeO}_x\text{-C}$ 전환에 따른 XPS 결과의 차이를 보여주며, XPS spectra의 명확한 차이를 통해 cobalt selenite 상이 성공적으로 형성되었음이 확인되었다. Figure 1(j)의 EDS 맵핑 이미지는 $\text{CoSeO}_x\text{-C}$ 에 대한 상을 명확히 보여준다. 보고된 CoSeO_3 microsphere와 $\text{CoSeO}_x\text{-C}$ nanosphere는 리튬 이온 배터리의 음극 소재로서 안정적인 사이클 수명과 높은 출력 특성을 나타내었으며, 특히 기존의 cobalt selenide와

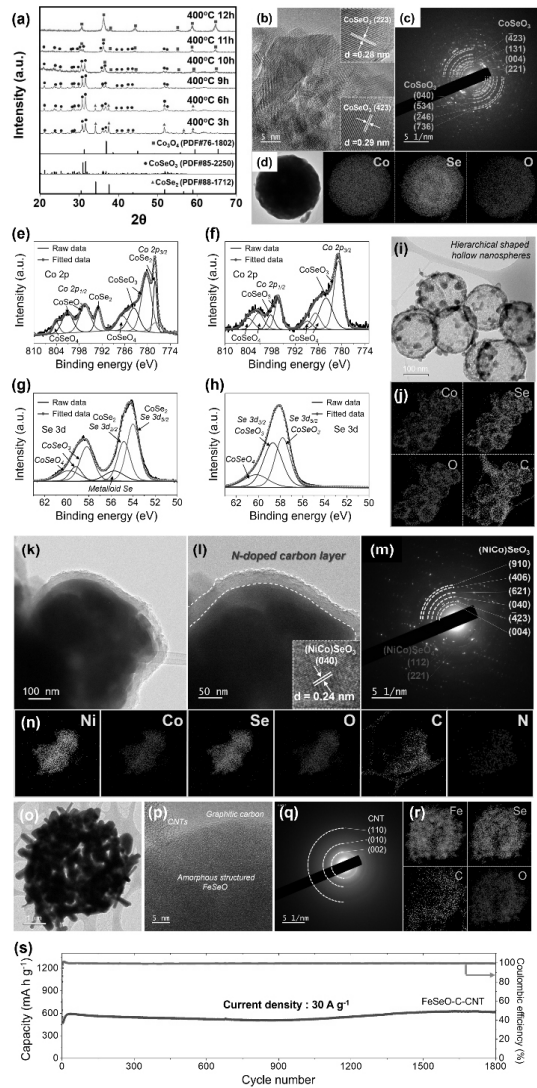


Figure 1. (a) XRD patterns of microspheres depending on the post-treatment time of the $\text{CoSe}_x\text{-C}$ microspheres at 400 °C, (b) HR-TEM image, (c) SAED patterns, (d) elemental mapping images of CoSeO_3 microsphere[21], (e) XPS Co 2p of $\text{CoSe}_x\text{-C}$, (f) XPS Co 2p of $\text{CoSeO}_x\text{-C}$, (g) XPS Se 3d of $\text{CoSe}_x\text{-C}$, (h) XPS Se 3d of $\text{CoSeO}_x\text{-C}$, (i) TEM image, (j) elemental mapping images of $\text{CoSeO}_x\text{-C}$ [23], (k) TEM image (i) HR-TEM image, (m) SAED patterns, (n) elemental mapping images of $\text{NiCoSeO}_x\text{@C}$ [22], (o) TEM image, (p) HR-TEM image, (q) SAED patterns, (r) elemental mapping images, and (s) long-term cycle performance of $\text{FeSeO}_x\text{-C-CNT}$ microsphere [24].

cobalt oxide와 비교하여 우수한 전기화학적 성능을 나타냈다. Park and Yang *et al.*은 금속유기골격체 (metal organic framework; MOF)의 종류인 Prussian blue로부터 NiCoSe_x nanocube를 합성하고, 이를 산화 및 후 탄소 코팅 공정을 통해 다성분계 금속셀레나이트 소재로서 NiCoSeO_x@C nanocube 소재를 처음으로 합성하였다[22]. Figure 1(k)-(n)의 결과를 통해 nickel cobalt selenite core에 N 도핑된 탄소층이 성공적으로 코팅되었음이 확인되었다. Park *et al.*은 분무열분해공정과 후 열처리 공정을 통해서 FeSe_x-C-CNT 복합소재를 1차 합성 후 추가 산화 공정을 통해 최종 FeSeO_x-C-CNT 복합 소재를 합성하였다[24]. 특히, 합성된 iron selenite상은 250 °C의 저온에서 형성되었으며 비정질 특성을 나타냈다. Figure 1(p)와 (q)는 iron selenite의 비정질 구조를 뒷받침한다. Figure 1(r)의 EDS 맵핑 이미지를 통해서 iron selenite와 C의 복합 소재가 성공적으로 합성이 되었으며, 금속셀레나이트 소재와 전도성 카본 소재인 카본나노튜브(CNT)가 성공적으로 복합체를 형성한 최초 결과임을 보여준다. Figure 1(s)를 통해 비정질 상을 갖는 FeSeO_x-C-CNT를 리튬이온배터리 음극소재로 적용 시, 높은 전류 밀도(30 A g⁻¹)에서 600 mA h g⁻¹의 용량을 1800회 이상의 사이클 동안 안정적으로 발휘하는 우수한 성능을 나타냈다. 다양한 금속셀레나이트 조성에 대한 결과들을 통해 멀티음이온의 금속셀레나이트가 금속셀레나이드와 금속산화물과 비교하여 우수한 전기화학적 특성을 보여주며, 이는 전기화학적 반응 이후 형성되는 헤테로 계면의 특성에서 기인함을 보여주며, 이는 2.3의 헤테로 계면의 전기화학적 분석에서 자세히 다루고자 한다.

2.1.2. Metal hydroxy chloride

금속클로라이드(metal chloride) 소재는 리튬이온과 전기화학적 전환 반응에 의해서 용량을 발휘할 수 있는 새로운 음극 소재의 조성으로 연구되어 왔다. Liu *et al.*은 cobalt chloride가 리튬이온과 전환 반응을 통해 metallic Co와 LiCl이 형성되며, 이는 가역 반응을 통해 진행될 수 있음을 보여

주었다[30]. 멀티음이온의 측면에서 chlorine과 hydroxyl기가 동시에 금속과 멀티음이온 형태를 이룰 수 있으며, 1935년 Feitknecht는 라벤다 색의 cobalt hydroxy chloride 소재를 최초로 합성하여 보고하였다[31]. Park *et al.*은 분무열분해공정을 통해 단일 공정으로 Co₂(OH)₃Cl microsphere를 합성하여 음극 소재로의 평가를 진행하였다[25]. Figure 2(a)-(c)는 합성된 Co₂(OH)₃Cl microsphere의 형태학적 및 전기화학적 결과이다. 분무열분해 공정 중 cobalt chloride를 용해시킨 분무 용액으로부터의 발생된 액적은 질소 분위기의 운반 가스를 통해 700 °C의 반응로에서 열분해 됨에 따라 Co, O, Cl이 구형의 입자 안에 균일하게 분포함이 확인되었으며 XRD 결과를 통해 Co₂(OH)₃Cl에 대한 조성을 추가 확인하였다. 합성된 Co₂(OH)₃Cl microsphere는 리튬이온배터리의 음극소재로써 5 A g⁻¹의 높은 전류 밀도에서 1000 cycles 동안 600 mA h g⁻¹ 가까운 높은 용량을 안정적으로 유지함에 따라, 우수한 음극 소재로서의 가능성을 보여주었다. 뿐만 아니라 셀의 충방전 이후 소재의 HR-TEM 분석을 통해서 CoCl₂ 상을 확인하였으며, 이는 전기화학 반응 이후 Co₂(OH)₃Cl가 Co(OH)₂/CoCl₂의 헤테로 계면을 형성했음을 보여주는 결과이다. Ma *et al.*은 Co₂(OH)₃Cl의 전기전도성 향상을 위해서 graphene 시트로 둘러싸여진 Co₂(OH)₃Cl 복합체를 수열합성법을 통해 합성하였다[26]. Figure 2(f), (g)에서 그래핀의 유무에 따라서 전기화학적 성능이 다름이 확인되었다. Park *et al.*은 분무열분해공정을 통해 graphene과 Co₂(OH)₃Cl가 균일하게 복합된 구형의 microsphere 소재를 단일 공정을 통해 합성하였으며, 그래핀이 포함되지 않을 시, 일부 CoO 상이 혼합된 상이 얻어졌으나 그래핀이 포함될 시, 순수한 Co₂(OH)₃Cl 상이 얻어지는 조건을 확인하였다[27]. 전기화학적 반응 메커니즘 확인을 위해 Co₂(OH)₃Cl, CoCl₂, CoCl₂/Co₃O₄, Co₃O₄의 CV (cyclic voltammetry) 분석을 각각 진행했으며, 각각의 산화 및 환원 픽 분석을 통해 첫 번째 전기화학 반응 후 Co₂(OH)₃Cl가 Co(OH)₂/CoCl₂의 헤테로 계면으로 변환됨을 증명

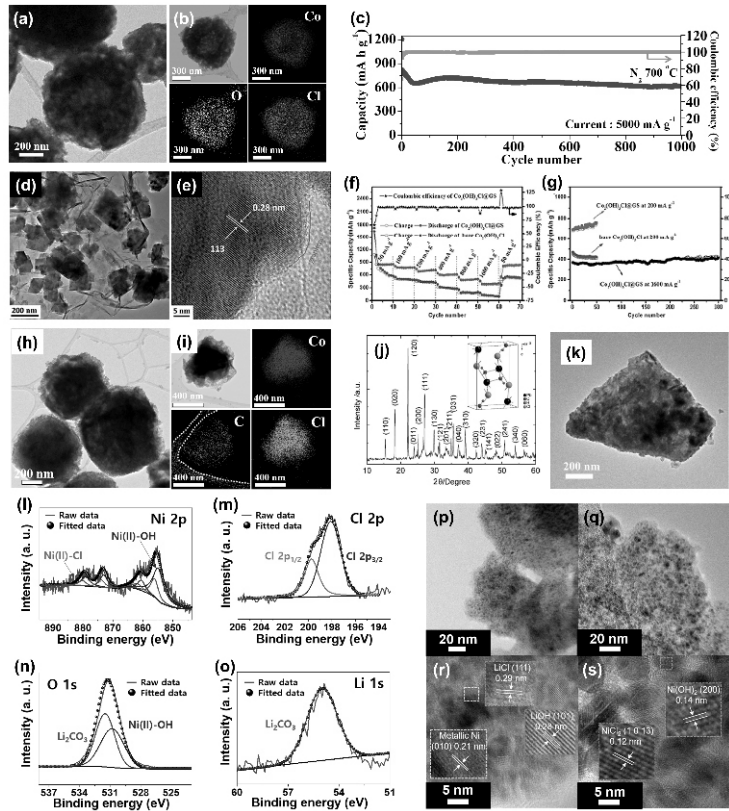


Figure 2. (a) TEM image, (b) elemental mapping images, (c) cycle performance of $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ microsphere[25], (d) TEM image, (e) HR-TEM image of $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}@GS$, (f) rate, (g) cycle performances of $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}@GS$ and $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [26], (h) TEM image, (i) elemental mapping images of $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}-rGO$ microsphere[27], (j) XRD pattern, (k) TEM image of $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ [28], *Ex-situ* XPS spectra of $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$: (l) Ni 2p, (m) Cl 2p, (n) O 1s, (o) Li 1s, *Ex-situ* TEM images of $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ electrode after the initial (p,r) discharge and (q,s) charge processes[29].

하였다. Shu *et al.*은 수열합성법을 통해 lead hydroxy chloride ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$)를 합성하여 리튬이온 배터리의 음극 소재로 최초 적용하였다[28]. 합성된 XRD 결과와 형태적 이미지를 Figure 2(j)와 (k)에 나타내었다. 특히, *Ex-situ* XRD 분석을 통해 리튬 이온과의 전기화학 반응에 따라 Li_xPb , LiOH , LiCl 이 방전 과정에서 형성되며, 충전 과정 중 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 와 PbCl_2 가 형성됨을 증명하였다. Lim and Park *et al.*은 nickel chloride를 전구체로 이용하여 수열합성법을 통해 꽃모양의 nickel hydroxy chloride ($\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$) microsphere를 합성하였으며 리튬이온배터리의 음극 소재로 최초 적용하였다 [29]. 특히, 리튬 이온과의 전기화학적 반응 메커

니즘 확인을 위해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 NiCl_2 의 CV 커브 산화 및 환원 픽을 해석하였다. 그 결과, 첫 번째 방전 및 충전 이후 소재의 *ex-situ* XPS, TEM 분석을 통해 $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ 이 전기화학 반응 후 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCl}_2$ 의 nanocomposite 형태로 헤테로 계면을 형성함을 증명하였다. 헤테로 계면에서 얻어지는 다양한 전기화학적 시너지 효과는 음극 소재로서 성능을 향상시켰으며, metal hydroxy chloride 조성에 대한 리튬이온배터리의 새로운 음극 소재로서의 가능성을 제시하였다.

2.1.3. Metal hydroxy carbonate

전이금속 카보네이트(transition metal carbonates)

는 높은 용량을 갖는 리튬이온배터리의 새로운 음극 소재로서 주목받고 있다. 2009년 Chowdari *et al.*은 나노 사이즈의 $(\text{Cd}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{CO}_3$ 를 공침법을 통해 합성하였으며, Tirado *et al.*은 calcite 구조를 가진 MnCO_3 소재를 합성하여, 리튬이온배터리의 음극 소재로 적용하였다[34]. 이론적으로 metal carbonate (MCO_3 , M = metal)는 리튬이온과 다음의 전환 반응으로 약 450 mA h g^{-1} 의 용량을 발휘한다. ($\text{MCO}_3 + 2\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{M}$). 하지만, 대부분의 경우에 metal carbonate 소재들은 추가적인 다음의 반응 과정으로 인해 더 높은 용량을 발휘한다. $\text{Li}_2\text{CO}_3 + (4+0.5x)\text{Li} \leftrightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{Li}_x\text{C}_2$ ($x = 0, 1, \text{or } 2$). Metal carbonate는 높은 용량, 쉬운 합성법 및 낮은 비용과 풍부한 매장량을 바탕으로 새로운 음극 소재로 주목받고 있다. Jing *et al.*은 1D 구조의 cobalt hydroxy carbonate-reduced graphene oxide ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{RGO}$) 복합체를 단일 공정의 수열합성법을 이용하여 합성하였다[32]. Figure 3(a)와 (b)는 각각 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ 의 충방전 과정 동안의 potential profiles과 dQ/dV 커브를 나타내며, Figure 3(c)와 (d)는 전기화학 반응이 예상되는 potential에서 *ex-situ* XPS Li 1s spectra를 확인한 결과이다. 특정 potential에서 측정된 XPS Li 1s spectra를 통해서 cobalt hydroxy carbonate 소재가 전기화학 반응 이후 cobalt hydroxide와 cobalt carbonate로 나뉘는 것을 확인하였다. Figure 3(e)-(g)는 전기화학 반응 동안 측정된 potential (A, F, H) 지점에서 확인된 *ex-situ* HR-TEM 이미지 결과이다. XPS 결과와 마찬가지로 cobalt hydroxy carbonate의 전기화학 전환 반응을 증명한다. Metal hydroxy carbonate의 낮은 전기전도성은 그래핀과의 복합화를 통해 향상되었으며, 전기화학 반응 이후 헤테로 계면을 생성함에 따라서 형성되는 시너지 효과는 사이클의 안정성과 rate 특성 향상시켰다. $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ 는 전류 밀도 $0.1, 20\text{ A g}^{-1}$ 에서 각각 가역 용량 $1510, 445\text{ mA h g}^{-1}$ 를 나타내었다. 다중 양이온과 음이온을 포함하는 조성의 음극 소재는 리튬이온 배터리로 거의 연구된 바 없다. Park *et al.*은 리튬이온 배터

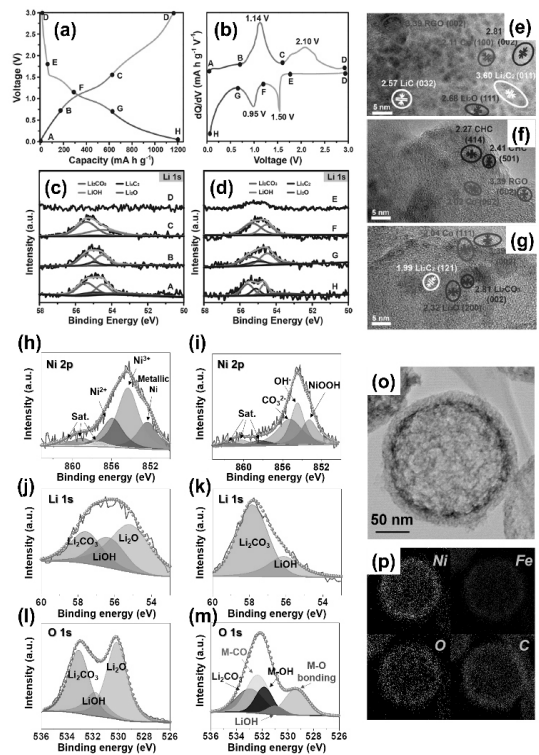


Figure 3. (a) 1st charge and 2nd discharge profiles, (b) dQ/dV curves of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ (50%) hybrid. (c,d) *ex-situ* Li 1s XPS spectra obtained at various potentials. *Ex-situ* TEM images of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{RGO}$ (50%) hybrid electrodes at point (e) A, (f) D, (g) H[32]. *Ex-situ* XPS spectra of c-NiFeHC obtained after the initial (h, j, l) discharge and (i, k, m) charge processes: (h, i) Ni 2p, (j, k) Li 1s, and (l, m) O 1s. (o) TEM and (p) elemental dot mapping images of a-NiFeHC@C[33].

리의 음극 소재로서 nickel iron hydroxy carbonate를 최초 적용, 반응 메커니즘을 체계적으로 분석하였다[33]. 전기화학 반응 메커니즘의 명확한 분석을 위해 샘플의 첫 번째 완전 방전 후 완전 충전하여 전극의 *ex-situ* XPS 분석을 진행하였다. Figure 3(h), (j), (l)은 완전 방전 후 XPS spectra를 나타내며, Figure 3(i), 3(k), 3(m)은 첫 번째 방전 후 완전 충전 진행 후 XPS 분석 데이터이다. 해당 XPS 데이터와 TEM, CV 분석 등을 통해서 nickel iron hydroxy carbonate의 전기화학 전환 반응은 다음 식으로 정리되었다. (1) $\text{M}(\text{OH})_2 + \text{MCO}_3 +$

$4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{M} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{LiOH}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$), (2) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + (4 + 0.5x)\text{Li}^+ + (4 + 0.5x)\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{Li}_x\text{C}_2$ ($x = 0, 1, 2$), and (3) $\text{LiOH} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{LiH}$. 해당 연구는 비정질의 nickel iron hydroxy carbonate이 다공성 및 중공 구조로 구성된 카본 나노 입자에 균일하게 담지시킬 수 있는 방법을 제안하였으며, 향상된 사이클 수명과 rate 특성을 보여주었다. 합성된 nickel iron hydroxy carbonate@C는 700 사이클 동안 안정적인 사이클 특성을 나타냈으며, 매우 높은 전류 밀도(30 A g^{-1})에서 251 mA h g^{-1} 의 용량을 나타냈다.

2.1.4. Metal hydroxy sulfide

전이 금속 황화물(transition metal sulfide)은 전기화학적 전환 및 합금 반응에 따른 높은 이론 용량으로 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 많은 연구가 진행 중이다. 특히, 금속-황의 결합 에너지가 금속-산소의 결합 에너지보다 상대적으로 작기 때문에 전기화학적 전환 및 합금 반응 시 빠른 전기화학적 반응을 가능케 한다. 하지만, 이러한 금속 황화물 역시 반복적인 전기화학적 충방전 동안 전극 소재의 부피 팽창과 수축에 따른 구조체적 불안정성이 문제되며, 리튬폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 문제점이 발생하기 때문에 이를 해결하기 위한 노력이 진행 중이다. 이와 관련하여, 다중음이온 조성을 적용하는 관점에서 metal hydroxy sulfide상을 적용하는 것은 효과적인 방법이 될 수 있다. 최근, metal hydroxy sulfide에 대한 조성이 음극재로서 연구됨과 동시에 주로 수전해 반응 촉매와 관련된 HER, OER, ORR의 특성 평가가 보고되고 있다. 특히, 상온에서 높은 S^{2-} 의 농도를 갖는 용액 내에서 metal hydroxide가 metal hydroxy sulfide로 변환되는 방법이 소개되면서, 다양한 조성의 metal hydroxy sulfide 소재가 개발 중이며 수전해 뿐만 아니라, 최근 리튬 이온 배터리 음극 소재로서 전기화학적 반응 메커니즘이 체계적으로 분석되고 있다. Lim and Park *et al.*은 다공성 및 중공 카본 나노구형의 입자에 cobalt nitrate

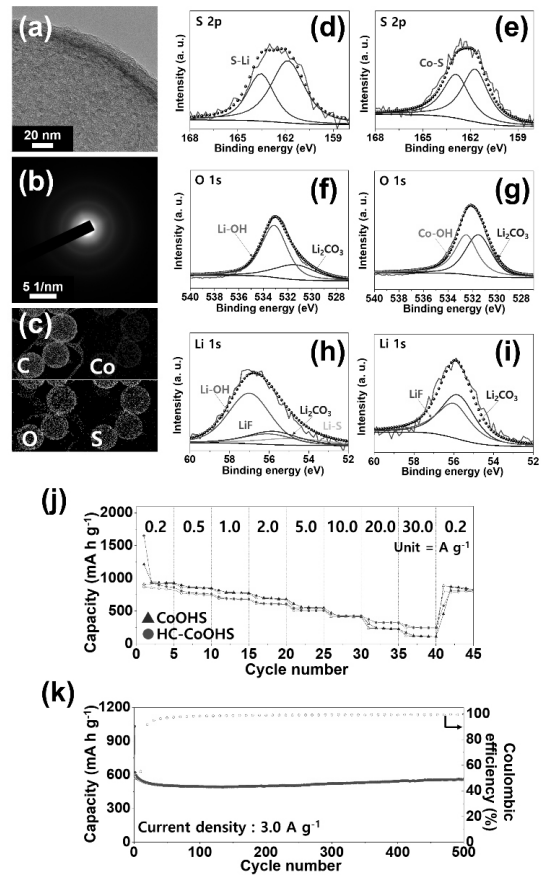


Figure 4. (a) SEM, (b) TEM, and (c) elemental dot mapping images of HC-CoOHS. *Ex-situ* XPS spectra of CoOHS for the fully (d,f,h) discharged and (e, g, i) charged states: (d, e) S 2p, (f, g) O 1s, (h, i) Li 1s. (j) Rate performances of CoOHS and HC-CoOHS, and (k) long cycle performance of HC-CoOHS[35].

가 용해된 에탄올 용액을 이용하여 금속염 함침법을 통해 cobalt salt를 함침하고 Na_2CO_3 용액 내에서 cobalt hydroxide를 형성하였다. 이후, 상온의 Na_2S 용액 내에서 반응시켜 최종적으로 cobalt hydroxy sulfide (CoOHS) 결정이 균일하게 분포된 다공성 및 중공 카본 나노 구형 입자를 성공적으로 합성하였다[35]. Figure 4(a)-(c)는 합성된 입자의 TEM, SAED, elemental mapping 이미지를 나타낸다. 상온의 Na_2S 용액 내 비정질 형태의 CoOHS의 특성을 나타내며 구형 입자 내 균일하

계 분포된 S를 통해 CoOHS가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. 합성된 CoOHS의 전기화학 반응 메커니즘 분석을 위해 첫 번째 완전 방전 상태 및 이후 완전 충전 상태에서의 *ex-situ* XPS 및 TEM 분석을 각각 진행했다. Figure 4(d)-(i)는 *ex-situ* XPS 분석 결과로서 CoOHS 조성이 전기화학 전환 반응 이후, cobalt hydroxide와 cobalt sulfide의 헤테로 계면을 형성하는 nanocomposite 형태로 존재함을 나타낸다. 특히, cobalt hydroxide의 높은 이론 용량과 cobalt sulfide의 우수한 출력 특성의 시너지 효과로 인해서 우수한 전기화학적 특성을 보여준다. CoOHS는 높은 전류 밀도(30 A g^{-1})에서 246 mA h g^{-1} 의 가역 용량을 나타냈으며 0.2 A g^{-1} 의 낮은 전류 밀도로 복귀했을 때도 용량이 잘 회복하였다. 또한, 장기간 반복적인 500 사이클 이후에도 557 mA h g^{-1} 의 높은 용량을 안정적으로 유지하였다.

2.2. 헤테로 계면의 나트륨 및 칼륨 이온 배터리 음극 소재

2.2.1. Metal sulfoselenide

전이 금속 칼코겐화물(transition metal chalcogenide)은 차세대 나트륨(SIBs) 및 칼륨(KIBs) 이온 배터리의 음극 소재로 각광을 받고 있다. 소재들의 lamellar 결정 구조는 반응 알칼리 이온들의 삽입 및 탈착 반응을 원활하게 유도하며, 금속 산화물과 비교하여 상대적으로 높은 전기전도도 특성과 금속-칼코겐 원소 간의 결합 에너지가 금속-산소의 결합 에너지와 비교하여 작기 때문에, 빠른 전기화학적 반응을 가능케 한다. 이러한 측면에서, 금속 황화물과 금속 셀렌화물이 멀티이온 형태를 이루고 있는 금속 황화셀렌화물(metal sulfoselenide) 소재가 새로운 음극 소재로 주목을 받고 있다. Tang *et al.*은 최초로, metal sulfoselenide 소재를 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였다[36]. Tin sulfoselenide ($\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$) nanoalloy를 tin chloride, sulfur, selenium 분말을 이용하여 polyol-method로 합성하였다. Figure 5(a)와 5(b)는 합성된 tin sulfoselenide의 XRD 패턴과 결정

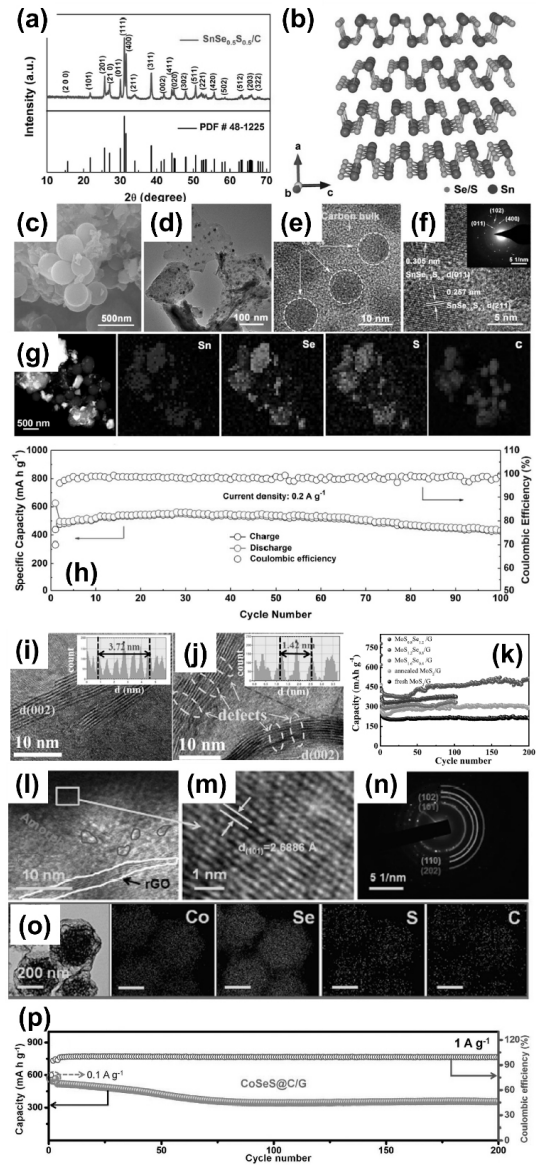


Figure 5. (a) XRD pattern, (b) crystal structure, (c) SEM, (d-f) TEM, and (g) elemental dot mapping images, (h) cycle performances of SIBs at 0.2 A g^{-1} of $\text{SnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}/\text{C}$ [36]. TEM images of (i) MoS_2/G and (j) $\text{MoS}_{1.2}\text{Se}_{0.8}/\text{G}$, (k) Cycle performance of $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ materials applied as anodes for SIBs[37]. (l, m) HR-TEM images, (n) SAED pattern, (o) elemental mapping images of CoSeS@C/G composite, (p) cycle performances of SIBs at 1.0 A g^{-1} of CoSeS@C/G [38].

터리의 음극 소재로 다양하게 적용되고 있다. Park *et al.*은 포어가 잘 발달된 다공성 및 중공구조의 카본 나노 구형 입자에 cobalt nitrate과 thiourea, selenium oxide를 함침 후 열처리 공정을 통해 cobalt sulfoselenide-C 복합체를 성공적으로 합성하였다[39]. 특히, cobalt nitrate와 thiourea만 용해된 용액과 cobalt nitrate와 selenium oxide만 용해된 용액으로 각각 cobalt sulfide-C과 cobalt selenide-C 복합체를 합성하여, cobalt sulfoselenide-C 복합 소재와 비교하였다. 열처리 과정 중 결정이 형성되는 과정에서 멀티음이온의 cobalt sulfoselenide가 가장 작은 결정 크기를 보여주었으며, 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로써 작은 결정을 갖는 입자 합성이 가능함을 보여주었다. 합성된 cobalt sulfoselenide-C (CoSSe-C) 소재를 각각 칼륨 이온 배터리로써 반쪽 셀 단계에서 완전 방전된 상태 및 이를 다시 완충한 상태에서 소재의 TEM, SAED, EDS 분석을 진행했다(Figure 6a-h). 이를 통해 CoSSe-C의 칼륨 이온과의 전기화학적 전환 반응 메커니즘을 증명하였으며, 칼륨 이온의 방전과정 즉, 삽입 과정에서 CoSSe-C의 중공구조의 구조적 장점으로 인해 결정 성장이 안쪽의 빈 공간으로 이루어지면, 재충전 시 중공구조로 잘 회복됨을 통해, 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로써의 안정성을 증명하였다. CoSSe-C 복합체는 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로써 3000 사이클의 긴 충방전 동안 안정적인 용량을 나타냄으로써, 멀티음이온의 CoSSe 소재의 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로써의 가능성을 보여주었다. Tian *et al.*은 카본 나노파이버에 MoSSe 결정이 균일하게 분포된 복합소재를 성공적으로 합성하여 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였다[40]. Figure 6(k)-(n)은 카본 나노 파이버 MoSSe 나노시트 형태의 결정이 전체적으로 잘 분포되어 있음을 나타내며, Figure 6(o)를 통해서 첫 번째 방전 및 충전 과정 동안 특정 potential에서 *ex-situ* XRD 분석을 통해 MoSSe의 칼륨 이온과의 전기화학적 전환 반응 메커니즘을 나타냈다. 초기 방전단계에서 K-intercalated 화합물($K_x\text{MoSSe}$)가 먼저 형성된 후 최종적으로

Mo/K₂S/K₂Se로 환원되며, 다시 충전 시, Mo₁₅S₁₉/Mo₁₅Se₁₉의 헤테로 계면을 이루는 나노복합체로 분리됨을 증명하였다. 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로써 전기화학적 사이클 성능분석 결과, 0.5 A g⁻¹의 전류 밀도에서 1000 사이클 후 221 mA h g⁻¹의 용량을 유지하였다.

2.2.2. Metal selenite

금속 셀레나이트 (metal selenite) 소재가 리튬 이온 배터리의 음극 소재로서 각광을 받으면서, 차세대 배터리인 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로의 적용에 대한 연구 역시 진행 중이다. Park *et al.*은 전기방사 공정을 이용하여 비정질 cobalt selenite-C 복합체 나노파이버를 합성하여, metal selenite 소재를 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였다[41]. 전기방사 공정을 통해 합성된 전구체 파이버는 cobalt와 selenium 요소를 포함하며, 후 열처리 공정을 통해서 결정성 cobalt selenide 나노 입자들로 구성된 카본 파이버 형태가 합성되었으며, 산화 공정을 통해서 cobalt oxide로 완전히 산화되기 전 조건을 통해서 cobalt selenite 상이 확인되었다. 또한, TEM 및 XRD 분석을 통해 비정질의 cobalt selenite를 확인하였다. Figure 7(a)-(c)는 비정질의 cobalt selenite의 특성과 중공구조의 나노 파이버 형태가 관찰되었으며, EDS 맵핑 이미지를 통해서 Se, O가 관찰됨에 따라, cobalt selenite상이 형성되었음을 확인할 수 있다. 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로의 최초 보고이기 때문에, 합성된 cobalt selenite-C 소재의 전기화학적 메커니즘을 분석하였다. Figure 7(d)-(i)는 소재의 나트륨 이온 배터리 음극 소재로서 반쪽 셀 조건에서 완전 방전 상태와 이후 완전 충전 상태에서의 *ex-situ* XPS 분석 데이터를 나타낸다. 이를 통해 cobalt selenite과 나트륨 이온 간의 반응 메커니즘이 증명되었다. 멀티음이온의 cobalt selenite는 나트륨 이온과의 전기화학적 전환반응 이후 cobalt oxide/selenium oxide의 헤테로 계면을 형성하는 단계로 나뉘며 이에 대한 전기화학적 시너지 효과로 인해서 200 사이클 동안의 반복적인

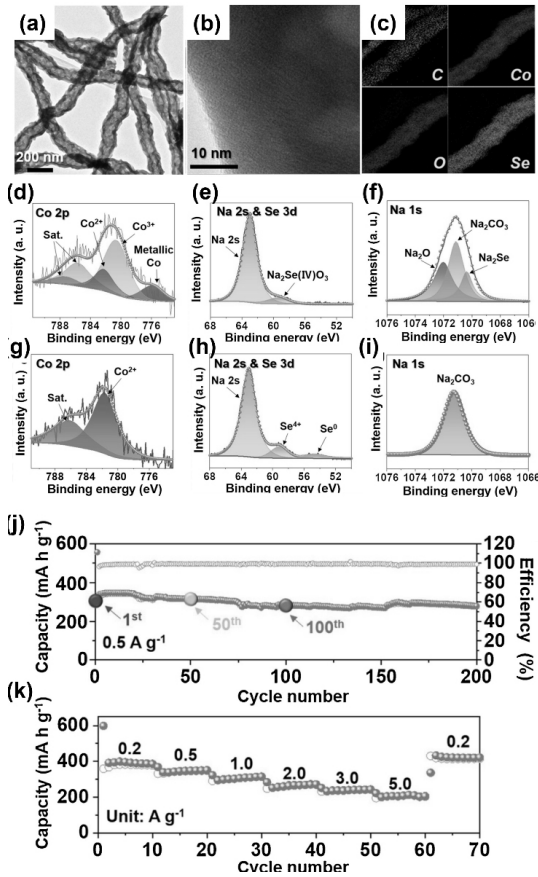


Figure 7. (a) TEM image, (b) HR-TEM image, (c) elemental dot mapping images of CoSeO_x-C nanofibers. *Ex-situ* XPS spectra of CoSeO_x-C nanofibers for the fully (d,e,f) discharged and (g,h,i) charged states: (d,g) Co 2p, (e,h) Na 2s, 3d, (f,i) Na 1s, (j) cycle performance, (k) rate performance of CoSeO_x-C nanofibers[41].

충방전 후에도 안정적인 수명 특성을 나타냈으며, 헤테로 계면에서 얻어지는 반응속도 향상 효과로 인해, 우수한 rate 특성을 나타내었다.

2.2.3. Metal tellurite

Tellurium은 리튬과의 합금 반응을 통해 Li₂Te를 형성하며, 이론적으로 420 mA h g⁻¹의 용량을 구현할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 높은 밀도(6.24 g cm⁻³)로 인해 전기화학적 높은 부피당 용량(2621 mA h cm⁻³) 구현이 가능하다. 이에 따라, 다양한 금속 텔루라이드(metal telluride)들이

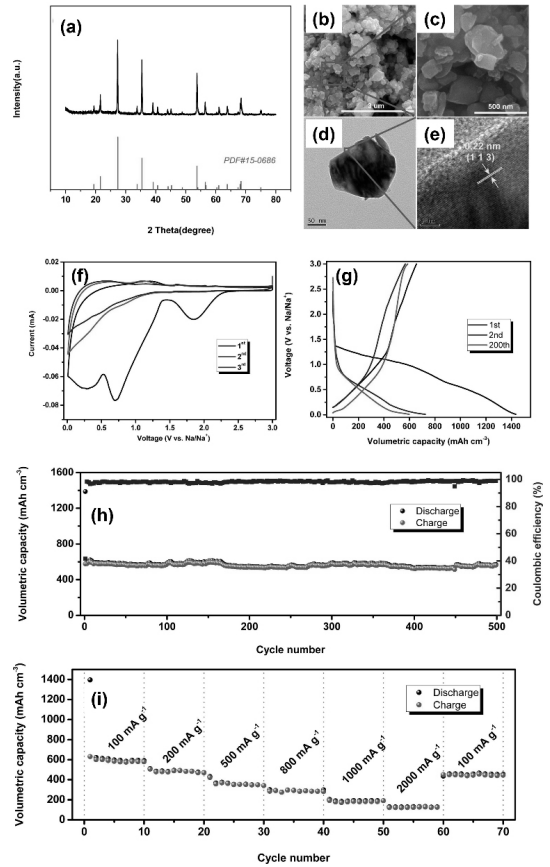


Figure 8. (a) XRD pattern, (b,c) SEM, and (d,e) TEM images of Fe₂TeO₆. Electrochemical performance of FTO for SIBs. (f) CV curves at 0.1 mV s⁻¹; (g) charge-discharge profiles at 100 mA g⁻¹, (h) cycling performance at 100 mA g⁻¹, (i) rate performance[42].

이차전지 음극 소재로 보고되어 왔다. 하지만, metal telluride의 높은 분자량은 낮은 용량의 원인이 되며 따라서, 고용량의 금속 산화물과의 중간체인 metal tellurite 음극 소재가 새롭게 주목을 받고 있다. Shang *et al.*은 tetragonal iron tellurite (Fe₂TeO₆) 소재를 합성하여 최초로 나트륨 이온 배터리의 음극소재로 적용하였다[42]. Figure 8(a)는 합성된 순수한 iron tellurite의 XRD 패턴이며, Figure 8(b)-(d)를 통해 나노시트 형태의 iron tellurite가 합성되었음이 확인되었다. 나트륨 이온 배터리의 음극소재로써 반응 메커니즘 분석을 위해서, CV 및 *ex-situ* XRD 분석 결과, iron tellurite는

첫 번째 사이클 후 Fe_2O_3 와 TeO_2 로 분리됨이 확인되었으며, 이는 서로 나노스케일의 헤테로계면을 형성하여 나트륨 이온과의 반응이 충분히 촉진됨을 증명하였다. Te의 높은 밀도 때문에, 합성된 iron tellurite 나노시트 음극소재는 0.1 A g^{-1} 의 전류밀도에서 500 사이클 후 575 mA h cm^{-3} 의 높은 부피당 용량을 나타내었다. 뿐만 아니라, rate 특성 평가에서도 2 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도임에도 불구하고 안정적인 용량을 나타내었다.

2.3. 헤테로 계면을 갖는 음극 소재 분석 방법

2.3.1. *In-situ* or *ex-situ* XRD, XPS, TEM

멀티이온 소재가 리튬, 나트륨 및 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로 주목을 받으면서, 전기화학 적 반응 메커니즘 분석 방법이 연구 중이다. 전기 화학적 전환 및 합금 반응에 따른 상변화를 직관 적으로 관찰하기 위해 *in-situ* 또는 *ex-situ* XRD, XPS, TEM 분석이 대표적으로 활용되고 있다. 먼저, XRD 분석의 경우, 분석 장비의 높은 resolution 기술력 발달로, 낮은 결정성의 소재들에 대한 XRD 피크의 확인이 가능해졌다. 특히, 알칼리 이온들과의 전기화학적 전환 및 합금 반응이 진행 되면, 작은 결정으로 쪼개지는 현상 때문에, XRD 기술이 발전하기 이전에는 *ex-situ* XRD 분석을 통한 상 관찰에 어려움이 컸지만, 최근 *ex-situ* XRD 분석으로도 충분히 상변화 관찰이 가능해졌다. 더 나아가, 리튬 이온과의 충전 전 과정과 XRD 측정을 동시에 진행 가능한 *in-situ* XRD 평가 시스템이 개발됨에 따라, 보다 세밀하고 명확한 전기 화학적 반응 메커니즘 확인이 가능해졌다. 주로, 방전과 충전을 느린 전류 밀도 속도로 진행하며 시간 간격마다 XRD를 측정, 유기계 전해질 사용, 리튬 메탈이 사용되는 리튬 이온 배터리의 특성 때문에, X-ray를 투과할 수 있는 베릴륨 플레이트 등이 코인셀 조립 과정 가운데 사용되어, *in-situ* XRD 측정이 가능하다. Dong *et al.*은 멀티이온의 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 과 rGO의 복합체의 리튬 이온과의 반응 메커니즘을 *in-situ* XRD를 통하여 분석 하였다[43]. Figure 9(a)는 이에 대한 결과로서

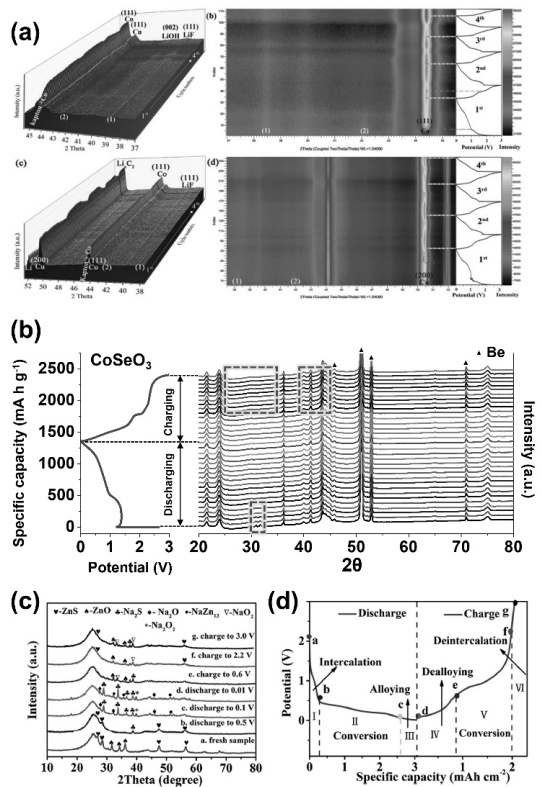


Figure 9. (a) *In-situ* XRD characterization of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{rGO}$ electrodes: Waterfall diagrams and 2D images[43]. (b) Potential profiles and *in-situ* XRD patterns of CoSeO_3 during the initial cycle[21], (c) *ex-situ* XRD patterns of 3DOM $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{CC}$ composite electrodes obtained at various potentials. (d) The illustration of electrochemical reactions that 3DOM $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{CC}$ electrodes undergo during charge and discharge processes [44].

$\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 상의 피크가 초기 방전 과정 동안 사라지며, metallic Co에 대한 피크가 등장하며, SEI층과 Li_xC_2 ($x = 0$ to 2)와 관련된 피크 관찰을 통해 반응 메커니즘을 확인하였다. *In-situ* XRD 패턴들이 다양하게 수집되었으며, 2d의 등고선 그래프를 통해서 전기화학 반응 이후 형성된 상들이 관찰되었다. Park *et al.*은 분부열분해공정과 간단한 산화공정을 통해 합성된 CoSeO_3 microsphere를 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 평가하였고, *in-situ* XRD 분석을 통해 반응 메커니즘을 분석하

였다[21]. Be 시트들을 제외한 반응 피크들의 변화를 통해 हेतेरो 계면을 갖는 음극 소재의 반응 메커니즘이 확인되었다. Shen *et al.*은 micro-porous ZnO/ZnS हेतेरो 구조의 전극 소재를 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였으며, 나트륨 이온과의 반응 메커니즘을 *ex-situ* XRD 분석을 통해 진행하였다[44]. 첫 번째 방전 단계에서 Na_2O , Na_2S , NaZn_{13} , Na_2O_2 상이 형성되었으며, 재충전 이후 ZnS , ZnO , Na_2O , Na_2S , ZnS 상이 형성되었다.

멀티음이온 형태의 음극 소재는 전기화학적 반응 이후 작은 결정으로 나뉘며 हेतेरो 계면을 이루기 때문에 XRD 기술의 발달에도 불구하고 비정질 상을 갖는 조성의 경우, XRD 분석으로 확인하기 어렵다. 이러한 조성들은 *in-situ* 또는 *ex-situ* XPS 분석을 통해서 상의 확인이 가능하다. Dong *et al.*은 *ex-situ* XPS 분석을 통해 특정 반응 potential에서의 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 반응 메커니즘을 분석하였다[43]. C 1s spectra에서 SEI층의 주된 성분인 lithium carbonate 상이 확인되며, Li_xC_2 에 대한 상이 명확히 확인된다. Co 2p spectra를 통해서 충전 이후 CoO와 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 에 대한 상이 확인되며 전기화학 반응 이후 हेतेरो 계면을 이루는 상들이 XPS 분석을 통해서 확인되었다. Park and Yang *et al.*은 최초로 합성된 다성분계의 nickel cobalt selenite 조성의 리튬 이온과의 전기화학적 반응 메커니즘을 *ex-situ* XPS 분석을 통해서 확인하였다[22]. Se와 O의 멀티음이온을 포함하는 조성이 전기화학 반응 이후 हेतेरो 계면을 이루는 NiO/CoO/SeO₂/Se 형태로 존재하며, 가역 반응을 통해 우수한 전기화학적 특성을 유도할 수 있음을 증명하였다. XPS 분석을 통한 낮은 결정성 또는 비정질의 조성 분석이 이루어질 수 있으며 HR-TEM 또는 SAED 분석 또한 효과적인 분석 방법으로 활용되고 있다. 초기 전기화학의 방전 또는 충전 과정 동안 특정 potential까지의 반응 이후 셀을 분리하여 전극 소재의 TEM 및 SAED 분석을 진행할 경우, 상을 명확히 확인할 수 있으며 반응 메커니즘을 확인할 수 있는 좋은 분석 방법이다. Park *et*

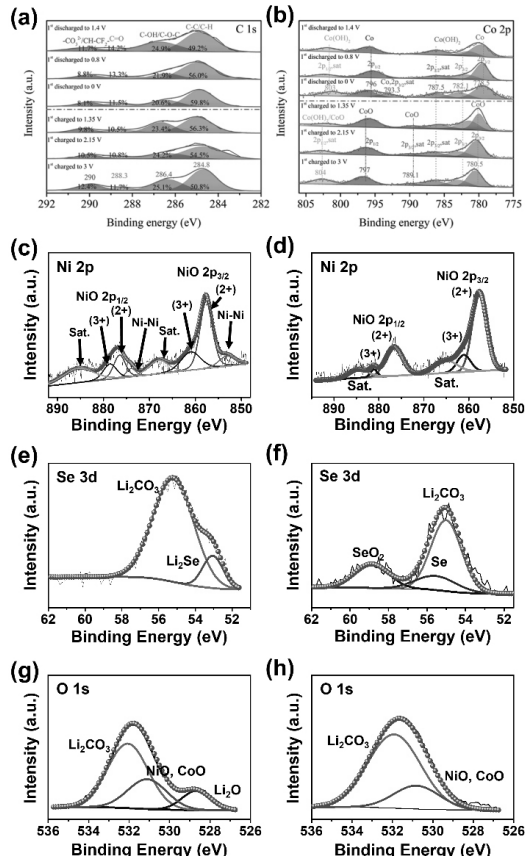


Figure 10. *Ex-situ* XPS analysis of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{rGO}$ electrodes obtained at various potentials: (a) C 1s, (b) Co 2p spectra[43]. *Ex-situ* XPS spectra of NiCoSeO_x for the fully (c,e,g) discharged and (d,f,h) charged states: (c,d) Ni 2p, (e,f) Se 3d, (g,h) O 1s[22].

*al.*은 비정질의 iron selenite 상을 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 활용하였으며, 카본과 CNT를 복합화하여 우수한 리튬 이온 배터리의 특성을 보고 하였다[24]. 특히, 비정질의 iron selenite에 대한 전기화학적 반응 상 변화의 관찰은 XRD 분석으로 힘들기 때문에 Figure 11(a)-(f)에서 확인할 수 있듯이 초기 완전 방전 및 충전 상태에서의 HR-TEM과 SAED 분석을 통해서 명확하게 반응 메커니즘을 분석하였다. 첫 사이클 이후 반응 메커니즘이 다음과 같이 분석되었다. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeSe}_2 + x\text{SeO}_2 + (1-x)\text{Se} + (4x+12)\text{Li}^+ + (4x+12)\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Fe} + (2x+3)\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Li}_2\text{Se}$. 뿐만 아니라,

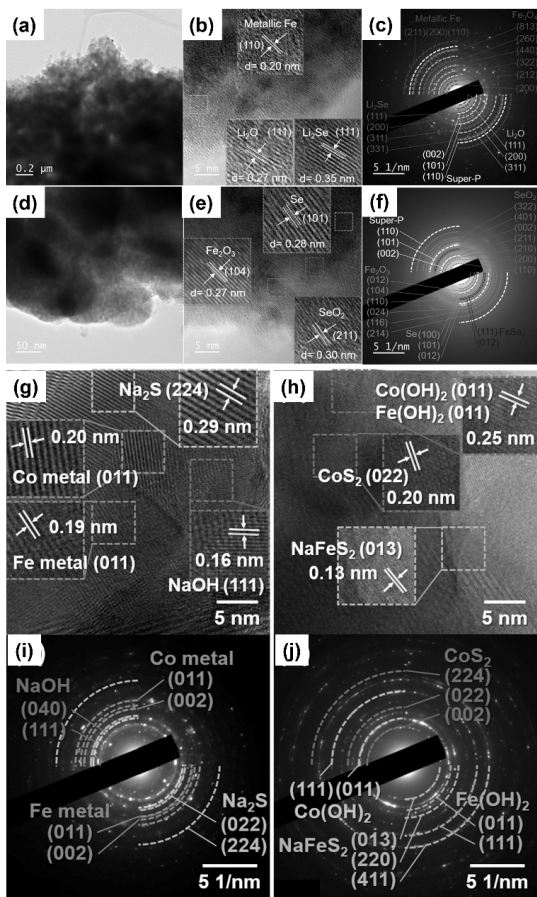


Figure 11. Characteristics of FeSeO-C-CNT composite microspheres obtained after the first discharge process: (a) TEM image, (b) HR-TEM image, (c) SAED pattern, after the first charge process: (d) TEM image, (e) HR-TEM image, (f) SAED pattern[24]. HR-TEM images and SAED patterns of bare CoFe(OH)S at the fully (g,i) discharged and (h,j) charged states: (g,h) HR-TEM images and (i,j) SAED patterns[45].

멀티음이온 형태의 소재가 사이클 이후 헤테로 계면의 nanocomposite 형태로 존재함을 TEM 분석을 통해서 가시적으로 명확히 확인할 수 있다. Kim and Park *et al.*은 최초로 cobalt iron hydroxy sulfide 상을 합성하였으며, 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로 최초 적용하여 반응 메커니즘을 분석하였다[45]. S가 농축된 용액 내에서 상온에서 합성된 cobalt iron hydroxy sulfide는 비정질 상을

형성하였으며, 이에 대한 나트륨 이온과의 전기화학 반응 메커니즘이 HR-TEM과 SAED 분석을 통해서 증명되었다. Figure 11(g-j)를 통해, cobalt iron hydroxy sulfide에 대해서 나트륨 이온과 다음과 같이 반응 메커니즘이 확인되었다. $\text{Co} + \text{Fe} + 4\text{NaOH} + 4\text{Na}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2 + \text{CoS}_2 + \text{Na}_x\text{FeS}_2 + (12-x)\text{Na}^+ + (12-x)\text{e}^-$.

2.3.2. Cyclic voltammetry (CV)

순환전압전류법(CV) 분석은 낮은 scan rate에서 전기화학 반응 동안 일어나는 산화 및 환원 반응시 형성되는 전류 변화량이 피크의 형태로 관찰되어, 특정 물질의 산화 환원 반응에서의 고유 potential의 값을 갖는 특성을 바탕으로 전기화학적 반응 메커니즘을 분석할 수 있으며, 멀티음이온 형태의 전극 소재가 첫 사이클 이후 헤테로 계면을 이루는 각각의 물질로 나뉘면서, 두 번째 사이클 이후부터는 각각의 나뉜 물질들의 고유 산화 및 환원 피크들이 관찰된다. 이를 통해서 멀티음이온 형태의 음극 소재가 첫 사이클 이후에 헤테로 계면을 형성하는 소재로 분리됨을 확인할 수 있다. Figure 12는 다양한 멀티음이온 형태의 신규 음극 소재들의 반응 메커니즘을 분석하기 위해 시도된 CV 분석들을 보여준다. Park *et al.*은 비정질의 iron selenite 소재를 합성하여 리튬 이온 배터리의 음극 소재로써, 리튬 이온과의 반응 메커니즘을 CV 분석을 통해서 입증하였다[24]. 특히, iron selenide가 250 °C의 저온에서 산화되는 시간 별로 CV 피크의 변화를 관찰하여, iron selenite와 리튬 이온과의 반응 메커니즘을 증명하였다. Park *et al.*은 염소의 눈과 비슷한 모양의 S가 도핑된 SnSe 나노 플레이트가 카본 셸 안에 들어 있는 요크셀 형태의 구조를 합성하였으며 이를 나트륨 이온 배터리의 음극 소재로 적용하였다[46]. S가 도핑된 SnSe (SnSeS) 멀티음이온 형태의 음극 소재는 나트륨 이온과의 반응 이후 SnS/SnSe의 헤테로 계면을 이루는 형태로 나뉘게 됨을 CV 분석을 통해서 증명하였다. Kim and Park *et al.*은 cobalt hydroxy sulfide 조성을 최초로 포타슘 이온 배터

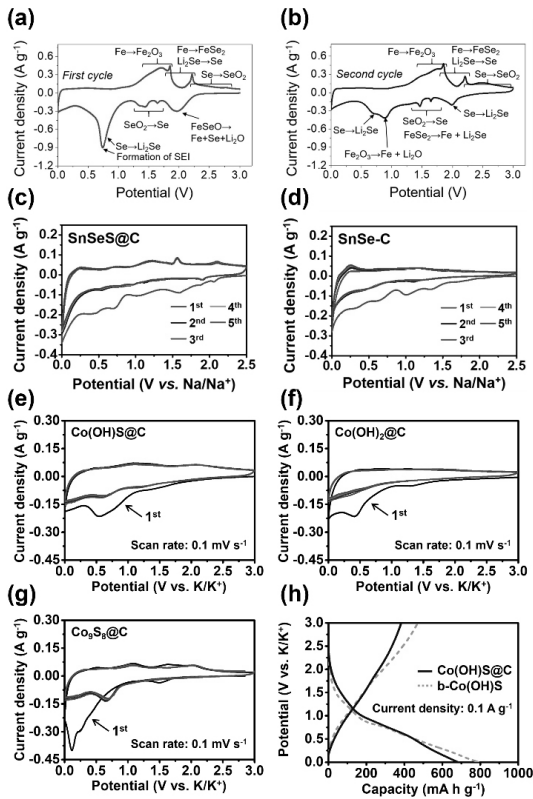


Figure 12. CV curves of (a) first cycle, (b) second cycle of FeSeO-C-CNT composite microsphere as anode for LIBs[24], CV curves of (c) SnSeS@C, (d) SnSe-C as anode for SIBs[46], CV curves of (e) Co(OH)S@C, (f) Co(OH)₂@C, (g) Co₉S₈@C, (h) the initial potential profiles of Co(OH)S@C and b-Co(OH)S as anode for KIBs[47].

리의 음극 소재로 적용하였다[47]. Cobalt hydroxy sulfide가 첫 번째 사이클 이후 각각 cobalt hydroxide/cobalt sulfide로 나뉘게 되는지 여부를 확인하기 위해 Co(OH)₂와 Co₉S₈ 전극 소재를 각각 합성 후 CV 분석을 통해 고유의 산화 환원 피크를 cobalt hydroxy sulfide의 두 번째 사이클 이후 산화 환원 피크와 비교하여 헤테로 계면을 이루는 Co(OH)₂/Co₉S₈로 나뉘는 것을 증명하였다. CV 분석을 통한 분석은 물성 분석과 다르게 세밀하게 반응 피크들이 관찰되어, 보다 명확하고 정확한 반응 메커니즘 분석을 가능케 하여, 효율적인 분석 방

법으로 주목받는다.

3. 결론

본 기고문은 최근 주목 받는 멀티음이온의 조성 에 대해서 리튬, 나트륨 및 칼륨 이온 배터리의 음극 소재로의 적용에 대한 연구동향을 다루고 있다. 멀티음이온의 조성이 전기화학 반응 이후에 헤테로 계면을 이루는 각각의 조성으로 전환되면서 얻어지는 다양한 구조적 안정성, 전기화학적 성능의 향상 효과로 인해 기존의 조성과 비교하여 이차전지의 성능 향상이 가능한 소재임을 확인하였다. 먼저, 헤테로 계면의 리튬 이온 배터리 음극 소재로서 metal selenite, metal hydroxy chloride, metal hydroxy carbonate, metal hydroxy sulfide 조성의 개발 연구 동향을 확인하였다. 각각의 단일 조성과 비교하여 향상된 배터리 수명과 높은 출력 성능이 관찰되었으며, 멀티음이온 조성 합성에 대한 다양한 방법들이 소개되었다. 차세대 배터리인 나트륨 이온 및 칼륨 이온 배터리의 음극 소재는 기존 리튬 이온 배터리와 비교하여, 안정적인 배터리 수명과 높은 출력 성능을 보장하기에 어려움이 있지만 헤테로 계면의 신규 멀티음이온 형태의 음극 소재들이 고성능 나트륨 및 칼륨 이온 배터리의 음극 소재들로 개발되고 있다. 특히, 다양한 최신 *in-situ* 또는 *ex-situ* 분석들을 통해서 멀티음이온 조성의 알칼리 이온들과의 반응 메커니즘이 분석되었다. 전기화학 반응 진행 과정 동안 또는 반응 전과 후 시편의 XRD, XPS, TEM 분석 등을 통해 얻어진 결정학적 정보를 바탕으로 조성 변화에 대한 부분이 관찰되었으며 CV 분석을 통해 전기화학적 반응 메커니즘이 체계적으로 분석되었다. 본 기고에서는 다루지 않았지만, Raman, XANES, DFT, EIS, GITT 등 다양한 최신 분석 방법들이 반응 메커니즘을 증명하기 위해 활용될 수 있다. 차세대 에너지 저장 시스템의 고용량, 장수명 및 고출력의 고성능 배터리 특성을 얻기 위한 끊임없는 노력 가운데 헤테로 계면을 형성하는 멀티음이온 조성에 대한 개발이 지속적으로 주목

을 받을 것으로 예상되며 차세대 신규 조성으로 앞으로 배터리 기술력을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **39**, 748-764 (2014).
2. S. Chu, Y. Cui, and N. Liu, The path towards sustainable energy, *Nat. Mater.*, **16**, 16-22 (2017).
3. A. Manthiram, An outlook on lithium ion battery technology, *ACS Cent. Sci.*, **3**, 1063-1069 (2017).
4. F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke, J. Leker, M. Winter, and R. Schmuch, Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure, *Nat. Energy*, **6**, 123-134 (2021).
5. L. Jiang, Y. Lu, C. Zhao, L. Liu, J. Zhang, Q. Zhang, X. Shen, J. Zhao, X. Yu, and H. Li, Building aqueous K-ion batteries for energy storage, *Nat. Energy*, **4**, 495-503 (2019).
6. M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 947-958 (2013).
7. L. Song, J. Du, Z. Xiao, P. Jiang, Z. Cao, and H. Zhu, Research progress on the surface of high-nickel nickel-cobalt-manganese ternary cathode materials: a mini review, *Front. Chem.*, **8**, 761 (2020).
8. W. M. Seong, K. H. Cho, J. W. Park, H. Park, D. Eum, M. H. Lee, I. S. S. Kim, J. Lim, and K. Kang, Controlling Residual Lithium in High-Nickel (> 90%) Lithium Layered Oxides for Cathodes in Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 18662-18669 (2020).
9. Y. Chen, X. Chen, and Y. Zhang, A comprehensive review on metal-oxide nanocomposites for high-performance lithium-ion battery anodes, *Energy & Fuels*, **35**, 6420-6442 (2021).
10. W. Deng, J. Chen, L. Yang, X. Liang, S. Yin, X. Deng, G. Zou, H. Hou, and X. Ji, Solid Solution Metal Chalcogenides for Sodium-Ion Batteries: The Recent Advances as Anodes, *Small*, **17**, 2101058 (2021).
11. H. Tan, Y. Feng, X. Rui, Y. Yu, and S. Huang, Metal chalcogenides: paving the way for high-performance sodium/potassium-ion batteries, *Small Methods*, **4**, 1900563 (2020).
12. J. Zheng, Y. Wu, Y. Sun, J. Rong, H. Li, and L. Niu, Advanced anode materials of potassium ion batteries: from zero dimension to three dimensions, *Nano-Micro Lett.*, **13**, 1-37 (2021).
13. J. Zhou, Y. Liu, S. Zhang, T. Zhou, and Z. Guo, Metal chalcogenides for potassium storage, *InfoMat*, **2**, 437-465 (2020).
14. G. Tan, F. Wu, Y. Yuan, R. Chen, T. Zhao, Y. Yao, J. Qian, J. Liu, Y. Ye, and R. Shahbazian-Yassar, Freestanding three-dimensional core-shell nanoarrays for lithium-ion battery anodes, *Nat. Commun.*, **7**, 1-10 (2016).
15. L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2682-2699 (2011).
16. F. Dou, L. Shi, G. Chen, and D. Zhang, Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochem. Energy Rev.*, **2**, 149-198 (2019).
17. J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M. R. Zachariah, and C. Wang, Extremely stable antimony-carbon composite anodes for potassium-ion batteries,

- Energy Environ. Sci.*, **12**, 615-623 (2019).
18. G. D. Park, J. S. Park, J. K. Kim, and Y. C. Kang, Recent Advances in Heterostructured Anode Materials with Multiple Anions for Advanced Alkali-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003058 (2021).
 19. C.-X. Zhao, H.-F. Wang, B.-Q. Li, and Q. Zhang, Multianion Transition Metal Compounds: Synthesis, Regulation, and Electrocatalytic Applications, *Acc. Mater. Res.*, **2**, 1082-1092 (2021).
 20. Y. Jiang, Y. Song, Z. Pan, Y. Meng, L. Jiang, Z. Wu, P. Yang, Q. Gu, D. Sun, and L. Hu, Rapid amorphization in metastable $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanosheets for ultrafast lithiation kinetics, *ACS Nano*, **12**, 5011-5020 (2018).
 21. G. D. Park, J. H. Hong, J. H. Choi, J. H. Lee, Y. S. Kim, and Y. C. Kang, Synthesis process of CoSeO_3 microspheres for unordinary Li-ion storage performances and mechanism of their conversion reaction with Li ions, *Small*, **15**, 1901320 (2019).
 22. G. D. Park, S. J. Yang, J. H. Lee, and Y. C. Kang, Investigation of binary metal (Ni, Co) selenite as Li-ion battery anode materials and their conversion reaction mechanism with Li ions, *Small*, **15**, 1905289 (2019).
 23. G. D. Park and Y. Chan Kang, Amorphous cobalt selenite nanoparticles decorated on a graphitic carbon hollow shell for high-rate and ultralong cycle life lithium-ion batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 17707-17717 (2020).
 24. G. D. Park, J.-K. Lee, and Y. C. Kang, Electrochemical reaction mechanism of amorphous iron selenite with ultrahigh rate and excellent cyclic stability performance as new anode material for lithium-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, **389**, 124350 (2020).
 25. G. D. Park, Y. N. Ko, and Y. C. Kang, Electrochemical properties of cobalt hydroxy-chloride microspheres as a new anode material for Li-ion batteries, *Sci. Rep.*, **4**, 1-7 (2014).
 26. J. Ma, T. Yuan, Y.-S. He, J. Wang, W. Zhang, D. Yang, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, A novel graphene sheet-wrapped $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ composite as a long-life anode material for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 16925-16930 (2014).
 27. G. D. Park, J.-H. Lee, and Y. C. Kang, Superior electrochemical properties of spherical-like $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -reduced graphene oxide composite powders with ultrafine nanocrystals, *Carbon*, **84**, 14-23 (2015).
 28. J. Shu, R. Ma, L. Shao, M. Shui, D. Wang, K. Wu, N. Long, and Y. Ren, Hydrothermal fabrication of lead hydroxide chloride as a novel anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **102**, 381-387 (2013).
 29. S. H. Lim, G. D. Park, D. S. Jung, J.-H. Lee, and Y. C. Kang, Towards an efficient anode material for Li-ion batteries: understanding the conversion mechanism of nickel hydroxy chloride with Li-ions, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1939-1946 (2020).
 30. J.-l. Liu, W.-j. Cui, C.-x. Wang, and Y.-y. Xia, Electrochemical reaction of lithium with CoCl_2 in nonaqueous electrolyte, *Electrochem. Commun*, **13**, 269-271 (2011).
 31. H. Oswald and W. Feitknecht, Über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me= Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn), *Helv. Chim. Acta*, **47**, 272-289 (1964).
 32. Y.-Q. Jing, J. Qu, W. Chang, Q.-Y. Ji, H.-J. Liu, T.-T. Zhang, and Z.-Z. Yu, Cobalt hydroxide carbonate/reduced graphene oxide anodes enabled by a confined step-by-step electrochemical catalytic conversion process

- for high lithium storage capacity and excellent cyclability with a low variance coefficient, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 33091-33101 (2019).
33. J.-S. Park, J. H. Hong, S. H. Yang, and Y. C. Kang, The conversion reaction mechanism of bimetallic Ni-Fe hydroxycarbonate and its encapsulation in carbon nanospheres for achieving excellent Li-ion storage performance, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 12124-12133 (2020).
 34. M. Aragón, C. Pérez-Vicente, and J. Tirado, Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: A new electrode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1744-1748 (2007).
 35. S. H. Lim, G. D. Park, and Y. C. Kang, Investigation of cobalt hydroxysulfide as a new anode material for Li-ion batteries and its conversion reaction mechanism with Li-ions, *Chem. Eng. J.*, **401**, 126121 (2020).
 36. Q. Tang, Y. Cui, J. Wu, D. Qu, A. P. Baker, Y. Ma, X. Song, and Y. Liu, Ternary tin selenium sulfide ($\text{SnSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$) nano alloy as the high-performance anode for lithium-ion and sodium-ion batteries, *Nano Energy*, **41**, 377-386 (2017).
 37. Y. Zhang, H. Tao, S. Du, and X. Yang, Conversion of MoS_2 to a Ternary $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ Alloy for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11327-11337 (2019).
 38. C. Wang, B. Zhang, H. Xia, L. Cao, B. Luo, X. Fan, J. Zhang, and X. Ou, Composition and Architecture Design of Double-Shelled $\text{Co}_0.85\text{Se}_{1-x}\text{S}_x@$ Carbon/Graphene Hollow Polyhedron with Superior Alkali (Li, Na, K)-Ion Storage, *Small*, **16**, 1905853 (2020).
 39. G. D. Park, J.-S. Park, J. K. Kim, and Y. C. Kang, Metal sulfoselenide solid solution embedded in porous hollow carbon nanospheres as effective anode material for potassium-ion batteries with long cycle life and enhanced rate performance, *Chem. Eng. J.*, **428**, 131051 (2022).
 40. Z. Tian, N. Chui, R. Lian, Q. Yang, W. Wang, C. Yang, D. Rao, J. Huang, Y. Zhang, and F. Lai, Dual anionic vacancies on carbon nanofiber threaded MoSSe arrays: a free-standing anode for high-performance potassium-ion storage., *Energy Storage Mater.*, **27**, 591-598 (2020).
 41. J.-S. Park, G. D. Park, and Y. C. Kang, Exploration of cobalt selenite-carbon composite porous nanofibers as anode for sodium-ion batteries and unveiling their conversion reaction mechanism, *J. Mater. Sci. Technol.*, **89**, 24-35 (2021).
 42. B. Shang, Q. Peng, X. Jiao, G. Xi, and X. Hu, High volumetric capacity Fe_2TeO_6 as a novel anode material for alkali-ion batteries, *Mater. Lett.*, **246**, 157-160 (2019).
 43. Y. Dong, Y. Ma, Y. Li, M. Niu, J. Yang, X. Song, D. Li, Y. Liu, and J. Zhang, 3D architectures with $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ nanowires wrapped by reduced graphene oxide as superior rate anode materials for Li-ion batteries, *Nanoscale*, **11**, 21180-21187 (2019).
 44. K. Shen, S. Cai, R. Ling, J. Guo, D. Xie, J. Sun, J. Wei, and X. Sun, Three-dimensional ordered macroporous ZnO/ZnS heterostructure on carbon cloth as a free-standing anode with high areal capacity for sodium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, **835**, 155156 (2020).
 45. J. H. Kim, G. D. Park, and Y. C. Kang, Initial investigation of bimetal hydroxysulfide as a new anode material for efficient sodium-ion storage, *Chem. Eng. J.*, **410**, 128401 (2021).

