



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](#)

공학석사 학위논문

소듐이온전지용 차세대 탄소 기반
음극재료의 합성

Synthesis of next-generation carbon based anode material
for sodium ion batteries

지도교수 강 준

2020년 2월

한국해양대학교 대학원

기 관 공 학 과

김 대 영

본 논문을 김대영의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 이 명 훈 (인)

위 원 김 종 도 (인)

위 원 강 준 (인)



2019년 12월 17일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
초록	ix
1. 서론	
1.1 연구 배경 및 목적	1
참고 문헌	4
2. 이론적 배경	
2.1 소듐이온전지의 작동원리 및 구성요소	5
2.1.1 양극재료	8
2.1.2 음극재료	9
2.1.3 전해질	10
2.1.4 첨가제 및 바인더	12
2.2 소듐이온전지의 음극재료용 탄소재료	13
2.2.1 나노 구조의 탄소재료	13
2.2.2 탄소 기반 음극재료	14
2.2.3 흑연 내의 가역적 소듐의 공동삽입반응	15
참고 문헌	18
3. 소듐이온전지용 탄소 기반 음극재료의 합성	
3.1 서론	21
3.2 실험 방법	23
3.2.1 탄소 기반 음극재료의 합성	23
3.2.2 전극 준비	25

3.2.3 탄소 기반 음극재료의 특성 분석	25
3.2.4 전기화학적 특성 분석	26
3.3 결과 및 고찰	27
3.3.1 형태 및 미세 구조	27
3.3.2 전기화학적 특성 분석	31
3.3.3 TEM을 이용한 SEI 층 분석	41
3.3 결론	43
참고 문헌	44
4. 합성된 탄소 기반 음극재료의 소듐저장용량의 극대화 방법	
4.1 서론	46
4.2 실험 방법	49
4.2.1 소듐이 도핑된 탄소 기반 음극재료의 합성	49
4.2.2 전극 준비	52
4.2.3 소듐이 도핑된 탄소 기반 음극재료의 특성 분석	52
4.2.4 전기화학적 특성 분석	56
4.3 결과 및 고찰	57
4.3.1 모폴로지 및 성분 분석	57
4.3.2 표면 화학 조성 분석	59
4.3.3 구성 물질 상태 및 내부 구조 분석	64
4.3.4 전기화학적 특성 분석	72
4.4 결론	86
참고 문헌	87
5. 총괄 결론	89
감사의 글	91

List of Tables

Table 3-1 The fitting values for the elements of 1 st cycle and after 50 cycles in ether based electrolyte	36
Table 3-2 The fitting values for the elements of 1 st cycle and after 50 cycles in carbonate based electrolyte	36
Table 4-1 Measurement conditions of ¹³ C CPMAS NMR	54
Table 4-2 Measurement conditions of ²³ Na MAS NMR	55
Table 4-3 Relative area ratio(100 %) and peak line width for each peak obtained from deconvolution	70



List of Figures

Fig. 2-1 Charge and discharge process of sodium ion batteries	6
Fig. 2-2 Sodium ion batteries system	7
Fig. 2-3 Summary of solvent dependency of the Na-solvent co-intercalation behavior	17
Fig. 3-1 Mechanism and reactor of solution plasma process	24
Fig. 3-2 TEM image of the synthesized carbon material	28
Fig. 3-3 HR-TEM image of the synthesized carbon material	28
Fig. 3-4 XRD pattern of the synthesized carbon material	29
Fig. 3-5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm curve	30
Fig. 3-6 Pore size distribution	30
Fig. 3-7 Charge-discharge curves in first cycle	35
Fig. 3-8 Nyquist plots after several cycles	35
Fig. 3-9 CV curves at scan rate of 0.2 mV/s	37
Fig. 3-10 CV curves at scan rates between 0.05~1 mV/s	38
Fig. 3-11 Value determination of cathodic peak currents	38
Fig. 3-12 Cathodic peak current dependence on scan rate	39
Fig. 3-13 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s	39
Fig. 3-14 Rate capability	40
Fig. 3-15 Cycling performance at a current density of 350 mA/g	40
Fig. 3-16 TEM image of SEI layer	42
Fig. 4-1 Mechanism and reactor of solution plasma process	51
Fig. 4-2 SEM image	58
Fig. 4-3 EDS mapping images	58
Fig. 4-4 ToF-SIMS mapping images	58
Fig. 4-5 XPS survey and high-resolution spectra of Na1s	61

Fig. 4-6 XPS survey and high-resolution spectra of Cls	62
Fig. 4-7 XPS survey and high resolution spectra of Ols	63
Fig. 4-8 ^{13}C - ^1H CPMAS NMR spectra	67
Fig. 4-9 ^{23}Na MAS NMR spectra	67
Fig. 4-10 Deconvoluted ^{23}Na MAS NMR spectra	68
Fig. 4-11 ^{23}Na MAS NMR wide scan spectra	68
Fig. 4-12 ^{13}C - ^1H CPMAS NMR spectra	69
Fig. 4-13 Schematics showing concept of sodium doped carbon structure	71
Fig. 4-14 Charge-discharge curves at first cycle	78
Fig. 4-15 Nyquist plots after several cycles	78
Fig. 4-16 CV curves at scan rate of 0.2 mV/s	79
Fig. 4-17 Cycling performance at current density of 105 mA/g	79
Fig. 4-18 Nitrogen adsorption-desorption isotherms	80
Fig. 4-19 Pore size distribution	80
Fig. 4-20 CV curves at scan rates between 0.05~1 mV/s	81
Fig. 4-21 Value determination of cathodic peak currents	81
Fig. 4-22 Cathodic peak current dependence on scan rate	82
Fig. 4-23 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s	82
Fig. 4-24 CV curves at scan rates between 0.05~1 mV/s	83
Fig. 4-25 Value determination of cathodic peak currents	83
Fig. 4-26 Cathodic peak current dependence on scan rate	84
Fig. 4-27 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s	84
Fig. 4-28 Rate capability	85

Synthesis of next-generation carbon based anode material for sodium ion batteries

Kim, Dae yeong

Department of Marine Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Lithium-ion batteries(LIBs) are used in many applications as excellent energy storage devices. However, recently, they have shown some limitations as storage devices of the future because of rising prices and environmental concerns. Therefore, there is an increasing need to develop alternatives to LIBs for use in environment-friendly large-capacity energy storage systems. To meet this need, sodium-ion batteries(SIBs), redox-flow batteries, and supercapacitors have been researched as alternative storage devices. Among them, SIBs are the most advantageous because the reserves of Na precursor materials are evenly distributed and abundant worldwide, and the various problems associated with the existing LIBs technologies can be quickly solved because the physicochemical properties of Na are similar to those of lithium.

Among the many electrode materials available today, carbon materials are widely used battery electrodes because of their low cost and simple processing requirements. In particular, graphite is a widely used anode

material for LIBs because it has rich reserves, excellent electronic conductivity, low average potential, and excellent cycle stability. However, the amount of Na metal that can be intercalated in graphite is very small. This is not only because Na has a large ion radius and is heavier than Li but also because the graphite intercalation compound of Na is thermodynamically more unstable than those of other alkalis.

To overcome the insufficient Na storage capacity of graphite, various anode materials that can replace graphite are being extensively researched. These materials are mainly classified into carbon-based materials and carbon-metal composite materials. The carbon-based materials have been reported to be promising anode materials for SIBs because of their wide interlayer spacing and irregular structure. However, their performance is still low if their structure is composed of only carbon, and most of them are doped with heteroatoms to improve the performance. Furthermore, the very low coulombic efficiency (CE) caused by the nanostructures is the biggest obstacle to their commercialisation. The carbon-metal composite materials have not only low electronic and ion conductivities because they are based on alloy or deformation reaction mechanisms but also poor cycle stability because of massive volumetric expansion during the electrochemical reaction. Another disadvantage of these materials is the low CE and large hysteresis due to the inevitable irreversible reaction.

In this study, we attempted to design a material using a new method to overcome the aforementioned disadvantages. We ensured that the material had stable life characteristics and good electrical conductivity by not attempting to compound it with metals, and we simultaneously raised the CE of the material to match that of graphite in LIBs. The number of production processes was greatly reduced by using pure carbons without hetero-elements. In addition, we could maximise the advantages of carbon

materials and overcome the capacity limitations of carbons by greatly increasing the reversible capacity using only carbon materials.

To achieve these goals, we doped Na inside the carbons during the synthesis of carbon materials. The doped Na mainly plays two roles. First, the Na atoms doped inside the carbons are released from the carbon materials during the discharge process, thus compensating for the CE. the CE exceeded 100%(even reaching 104%) throughout the cycling period because of the compensation activity of the doped Na inside the carbons. For this mechanism to work properly, the doped Na must be released smoothly. Hence, we used an ether-based electrolyte to widen the gap between the internal carbon layers while simultaneously solvating the doped Na together with the solvent inserted into the carbon so that the doped Na could be easily released. In addition, the doped Na has another important role. the space where Na existed becomes desodiated, thus creating a new void space inside the carbons. When new void spaces are created through desodiation, the amount of Na that can be stored inside carbons in the next charging process increases. Consequently, an interesting phenomenon occurs; the capacity increases as the process is repeated until all the doped Na atoms are released during the charging and discharging processes. We could achieve 85 % CE in the first cycle even when using a nanomaterial. Based on various analyses, we inferred that a SEI layer might not be formed depending on the structure of the material surface when using the co-intercalation reaction in SIBs. Through a series of processes, we could move closer to the actual commercialisation of the proposed material.

KEY WORDS: Sodium-doped Carbon 소듐이 도핑된 탄소; Sodium-ion batteries (SIBs) 소듐이온배터리; Anode material 음극재료

소듐이온전지용 차세대 탄소 기반 음극재료의 합성

김 대 영

기관공학과
한국해양대학교 대학원

초 록

소듐이온전지의 실용화에 탄소 기반 음극재료의 전기화학적 성능은 일반적으로 좋지 않다. 그 이유는 일반적으로 사용되는 카보네이트 계열의 전해질이 두꺼운 SEI 층을 형성하여 비가역용량을 증대시키고, 탄소재료 내에서 소듐이온이 그래핀 층의 삽입반응보다 무질서한 영역에 의존하기 때문이다. 최근 에테르 계열 용매분자를 이용한 흑연에 소듐 삽입을 촉진시키는 공동삽입반응이 효과적인 전략으로 보고되고 있다. 이러한 공동삽입반응을 이용함으로써 흑연 내에서의 가역용량을 비약적으로 상승 시킬 수 있지만, 실용화에 있어서 가역용량 및 쿨롱효율 등의 성능은 불만족스러운 수준이다.

이에 본 연구는 소듐이온전지의 가역용량을 크게 상승시키고 쿨롱효율 역시 실용화 수준으로 끌어올리는 새로운 탄소 기반 음극재료의 설계를 시도하였고, 이를 위해 에테르 계열의 전해질을 사용하여 탄소 기반 음극재료의 구조적 특성을 최대한 활용하려 하였다.

제 3장에서는 공동삽입반응을 효율적으로 작용 시킬 수 있는 탄소 기반 음극재료를 합성하였다. 합성된 탄소 기반 음극재료는 터보스트래틱 구조로 인한 넓은 경로를 가지며, 작은 1차 입자로 인해 공동삽입반응이 효과적으로

일어난다. 또한 내부 비정질 구조에 존재하는 수많은 보이드로 인해 소듐저장 용량이 크게 증가했고, 표면 기공 구조로 인한 공동삼입반응으로 SEI 층의 형성이 억제되었다. 이로써 첫 사이클 쿨롱효율은 85%에 이르렀다.

제 4장에서는 제 3장에서와 동일한 공정을 이용하였고, 합성 과정에서 탄소 내부에 소듐 도핑을 시도하였다. 도핑된 소듐은 크게 두 가지 역할을 하는데, 첫 번째로 탄소 내에 도핑된 소듐 원자가 방전 과정에서 탄소 내부로부터 방출됨으로써 쿨롱효율을 보상하는 역할을 한다. 이러한 보상 활동으로 인해 사이클링 기간 동안 쿨롱효율은 100%를 초과했고 심지어 105%를 달성하였다. 두 번째로 도핑된 소듐이 탄소로부터 연속적으로 방출 될 때, 새로운 공간이 생겨서 더 많은 소듐이 해당 공간에 저장된다. 이는 사이클링 동안 가역용량을 지속 증가시켰다. 또한 역시 탄소 기반 음극재료의 표면 기공 구조로 인한 공동삼입반응으로 SEI 층의 형성이 억제됨으로, 첫 사이클 쿨롱효율은 85%에 도달할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료는 소듐이온전지에서 차세대 물질을 사용하지 않고 순수 탄소재료만으로 유용한 음극재료를 설계할 수 있음을 보여준다.

KEY WORDS: Sodium-doped Carbon 소듐이 도핑된 탄소; Sodium-ion batteries (SIBs) 소듐이온배터리; Anode material 음극재료

제 1 장 서론

1.1 연구 배경 및 목적

현재까지 훌륭한 에너지저장장치로 활용되고 있는 리튬이온전지는 최근 가격 상승 및 친환경 이슈 등과 미래의 저장장치로써 한계점이 조금씩 드러나고 있다. 이는 리튬이온전지의 주요 원재료인 리튬과 코발트가 지각 내 불균등한 분포로 공급이 어렵고, 급증하는 수요로 인해 가격이 점차 높아지고 있을 뿐만 아니라, 이들의 채굴과정에서 발생하는 환경오염으로 인하여 리튬이온전지를 친환경적인 대용량 에너지저장장치로 활용하기에는 한계가 있기 때문이다^[1,2].

따라서 이를 대체할 친환경적 대용량 에너지저장장치의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있으며, 이러한 요구를 충족시키기 위하여 다양한 대체 에너지저장장치가 연구되고 있다. 이 중, 소듐이온전지의 경우 소듐전구체가 매장량이 전 세계적으로 고르고 풍부하여 리튬이온전지보다 생산비용이 저렴하고 리튬이온전지의 화학적 특성과 유사한 화학적 특성을 나타내기 때문에 소듐이온전지는 대체 에너지저장장치로서 최상의 후보로 간주된다^[3].

그러한 저렴한 소듐전구체 물질에도 불구하고 리튬이온전지에 비해 소듐이온전지의 가격을 낮추는 것은 쉽지 않다는 점을 강조해야한다. 이는 소듐이온전지가 리튬이온전지보다 낮은 에너지밀도를 가지므로, 에너지밀도 제한이 비용 절감을 상쇄하기 때문에 소듐이온전지의 에너지 당 비용을 쉽게 줄일 수 없다. 따라서 소듐이온전지는 동일한 에너지밀도를 제공한다고 가정 할 때 리튬이온전지보다 총 비용이 약 10% 저렴할 수 있으며 에너지단위 당 비용을 줄이기 위해 소듐이온전지를 위한 높은 에너지밀도를 갖는 전극물질을 개발하는 것이 중요하다^[4].

오늘날 이용 가능한 많은 전극재료 중, 탄소재료는 저비용 및 간단한 제작으로 인해 전지 전극재료로 널리 사용되고 있다. 이 중 흑연의 경우 풍부한 매장량, 우수한 전기전도성, 낮은 평균전위, 우수한 수명특성 등으로 인해 리튬이온전지에서 가장 널리 사용되는 음극재료이다. 하지만 흑연에 삽입 할 수 있는 소듐 금속의 양은 매우 적다. 이는 소듐이 리튬보다 이온반경이 크고 무거울

뿐만 아니라 소듐-흑연 층간화합물이 다른 알칼리-흑연 삽입화합물보다 열역학적으로 불안정하기 때문이다^[5-7].

구체적으로 이러한 소듐-흑연 층간화합물의 열역학적 불안정에는 3가지 요인이 있는 것으로 추정되고 있다^[5-7]. 첫째, 흑연 층간화합물의 결합에너지는 이온 결합 성분뿐만 아니라 금속과 탄소 원자 사이의 공유결합 성분으로 구성된다^[6]. 즉, 알칼리 금속의 경우, 원자 번호 증가에 따라 전기음성도가 감소하고 알칼리-흑연의 결합은 안정화된다. 리튬의 경우, 원자가 작더라도 리튬-흑연의 공유결합 성분이 결합 상태를 더욱 안정화시킨다. 그러나 소듐은 이러한 공유결합 성분이 약하며, 또한 원자 직경이 다른 알칼리 원소보다 작기 때문에 불안정하다. 다음으로 둘째 알칼리-흑연 층간화합물 형성 과정에 필요한 에너지 중(알칼리 원소가 벌크 상태에서부터 탈리되는데 필요한 에너지, 흑연을 변형시키는데 필요한 에너지 및 알칼리 원자가 인장된 흑연 내로 삽입됨으로써 감소하는 에너지) 불안정성은 알칼리 원자가 인장된 흑연 내로 삽입됨으로써 감소하는 에너지의 감소로 인한 결과로 나타난다. 즉, 소듐이 기판에 가장 약하게 결합되어 있는데, 이는 주기율표 아래의 이온화에너지 추세와 이온-기판 결합에너지 사이의 경쟁에 기인한다^[7]. 마지막으로 소듐이온과 그래핀 층 사이의 국부적 반발 작용은 소듐-흑연 층간화합물을 지배적으로 불안정하게 만든다^[5]. 따라서 에테르 용매분자로 소듐을 스크리닝(screening)하여 소듐과 그래핀 사이의 직접적인 상호 작용을 방지함으로써 흑연 내 소듐의 삽입을 촉진시키는 공동삽입반응이 효과적인 전략으로 제안되고 있다^[8]. 최근 카보네이트(carbonate) 계열의 전해질이 에테르(ether) 계열의 전해질로 대체되고 있으며, 에테르 계열 용매분자에 의한 공동삽입반응을 사용하여 흑연의 가역용량을 극적으로 증가시킨 결과들이 보고되고 있다^[9,10]. 하지만 실용적인 요구에 대해서는 만족스럽지 않으며, 쿨롱 효율(coulomb efficiency)은 비표면적과 관계없이 다양한 값을 보이고 있다. 이에 본 연구의 제 3장에서는 새로운 소듐이온전지용 탄소 기반 음극재료의 설계를 진행하였고, 가역용량을 크게 상승시키는 물론 쿨롱효율 역시 실용적인 수준으로 끌어올렸다. 이를 위해 에테르 계열 용매분자를 이용하여 탄소재료가 갖는 구조를 최대한 활용하여 공동삽입반응을 효과적으로 일어나게 하였다.

제 4장에서는 소듐이온전지용 탄소 기반 음극재료의 설계 과정에서 탄소 내부에 소듐 도핑을 시도하였고, 이러한 도핑된 소듐을 통해 쿨롱효율 증대 및 가역용량의 대폭적인 상승을 유도하였다.

본 연구에서는 소듐이온전지용 탄소 기반 음극재료의 합성을 시도하였고, 매우 우수한 결과를 나타내었다. 나노재료임에도 불구하고 높은 첫 사이클 쿨롱효율을 나타낸 것은 물론, 안정적인 수명특성을 나타내었으며 또한 훌륭한 출력특성을 나타내었다. 탄소 기반 음극재료의 합성에 사용된 공정은 용액 중 플라즈마 공정이며, 합성 및 분석과 관련된 세부사항은 각 장에서 다루어질 것이다.



참고 문헌

1. Armand, M. & Tarascon, J.M., 2008. Building better batteries, *Nature*, 451, pp.652-657.
2. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S., 2014. Research development on sodium-ion batteries, *Chemical Reviews*, 114, pp.11636-11682.
3. Hwang, J.Y., Myung, S.T. & Sun, Y.K., 2017. Sodium-ion batteries: present and future, *Chemical Society Reviews*, 46, pp.3529-3614.
4. Kim, Y., Ha, K.H., Oh, S.M. & Lee, K.T., 2014. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries, *Chemistry-A European Journal*, 20, pp.11980-11992.
5. Yoon, G., Kim, H., Park, I. & Kang, K., 2017. Conditions for reversible Na intercalation in graphite: theoretical studies on the interplay among guest ions, solvent, and graphite host, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1601519.
6. Moriwake, H., Kuwabara, A., Fisher, C.A. & Ikuhara, Y., 2017. Why is sodium-intercalated graphite unstable?, *RSC Advances*, 7, pp.36550-36554.
7. Liu, Y., Merinov, B.V. & Goddard, W.A., 2016. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, pp.3735-3739.
8. Kim, H. et al., 2015. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems, *Advanced Functional Materials*, 25, pp.534-541.
9. Jache, B. & Adelhelm, P., 2014. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-Intercalation phenomena, *Angewandte Chemie*, 126, pp.10333-10337.
10. Xiao, W. et al., 2017. Utilizing the full capacity of carbon black as anode for Na-ion batteries via solvent co-intercalation, *Nano Research*, 10, pp.4378-4387.

제 2 장 이론적 배경

2.1 소듐이온전지의 작동원리 및 구성요소

소듐이온전지는 리튬이온전지와 매우 유사한 작동원리를 가지고 있다. 즉 전기화학적으로 소듐이온이 전해질을 통해 양극과 음극을 왕래하면서 생성되는 전위차로부터 전류를 공급하는 에너지저장매체이다. 주요 구성요소는 소듐이온을 포함하는 고전위 산화물 기반 양극, 소듐이온을 저장할 수 있는 저전위 탄소 기반 음극, 소듐염이 용해된 유기계 전해질 및 다공성 분리막이 있다. Fig. 2-1에 소듐이온전지의 충·방전 과정 및 Fig. 2-2에 소듐이온전지 시스템의 모식도를 나타내었다. 충전 과정에서 소듐이온은 고전위 양극에서 추출되어 저전위 음극에 삽입되고^[1], 전자는 외부 도선을 통하여 양극에서 음극으로 이동하게 된다. 충전 과정은 열역학적으로 비자발적인 과정이므로 외부전원이 필요하게 된다. 방전 과정은 자발적인 역방향 반응으로 음극에서 산화, 양극에서 환원 반응이 일어난다. 전체 방전 과정의 자유에너지(G)는 $\Delta G < 0$ 이 되어 전지에 의해 전력이 공급되는 외부장치에 에너지($\Delta G = -nFE$)를 전달한다. 여기서 n 은 전달되는 전자 몰수, F 는 패러데이 상수(= 96500 C/mol) 및 E 는 두 전극의 전위차이다. 양극과 음극 사이에 위치한 분리막은 양극 및 음극 간 물리적 접촉을 차단하여 내부 단락이 발생하는 것을 방지하게 된다. 이 때, 이차전지의 경우 충·방전 과정이 반복됨으로 각 양 전극에서 산화·환원 반응이 모두 발생하기 때문에 전지의 방전과정을 기준으로 산화반응이 일어나는 전극을 음극, 환원이 일어나는 전극을 양극이라 정의한다. 리튬이온전지와는 리튬이온이 아닌 소듐이온이 양 전극 간 전하 전달을 한다는 점이다.

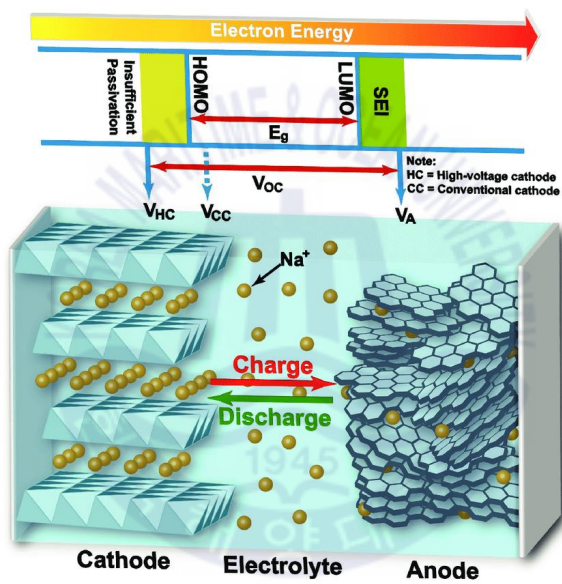


Fig. 2-1 Charge and discharge process of sodium-ion batteries^[2]

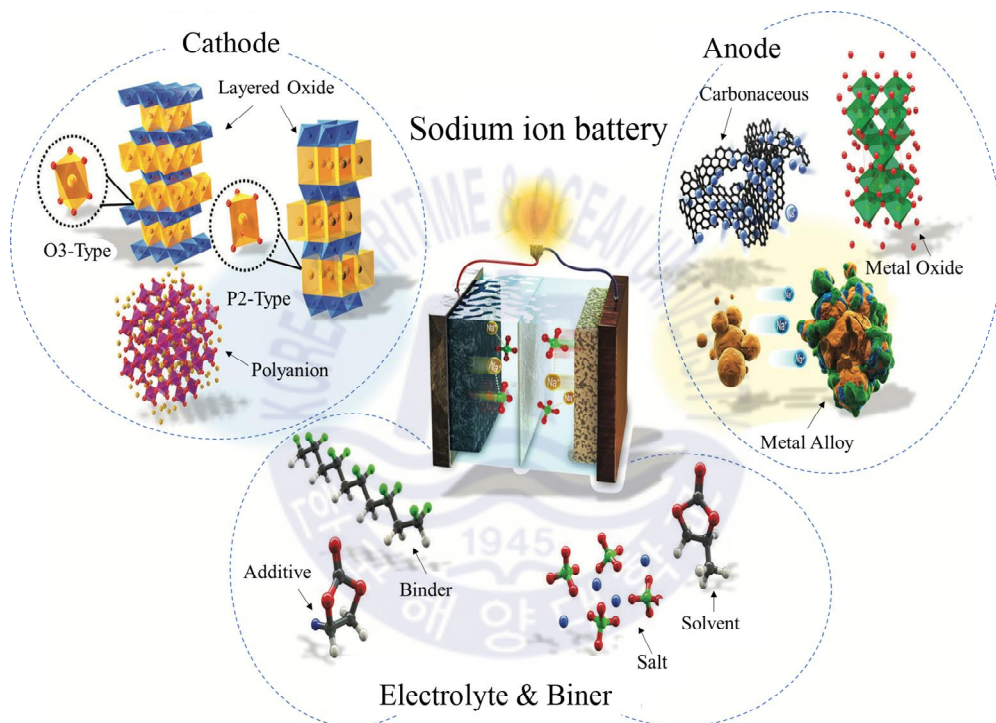


Fig. 2-2 Sodium-ion batteries system^[3]

2.1.1 양극재료

리튬이온전지와 유사하게, 소듐이온전지의 고용량 및 우수한 수명특성을 위해서 소듐이온의 삽입반응에 기초한 높은 가역성의 양극재료가 필요하게 된다. 양극재료는 주로 층상 전이금속 산화물과 나시콘(NASICON), 올리빈 구조 등과 같이 폴리아니온(Polyanion) 화합물로 분류된다. 이러한 양극재료는 구조적 변화가 적고 수명특성에 영향을 주는 가역적인 삽입반응을 나타낸다. 하지만 리튬이온(0.76 Å)보다 소듐이온(1.06 Å)이 더 크기 때문에 소듐이온이 삽입·탈리 과정을 반복함에 따라 부피팽창 등의 구조적 변화는 불가피하다. 또한 소듐화된 전이금속 재료는 흡습성이 매우 높아서 수산화나트륨과 같이 전극성능을 저하시키는 물질이 형성되기 쉬우므로 수화를 방지하기 위해 주의가 필요하다. 그러므로 소듐화된 양극재료 및 배터리는 매우 세심한 취급 및 수분이 차단된 조건이 필요하다.

한편, 소듐이온전지의 양극재료로 층상 전이금속 산화물은 일반적으로 Na_xMO_2 의 화학식을 가지며, 여기서 M은 하나 또는 그 이상의 전이금속(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni)이다. C. Delmas 등(1981)에 따르면 소듐 함량에 따라 층상 전이금속 산화물은 O3, P2 및 P3 유형으로 분류 할 수 있다^[4]. 여기서 O는 소듐이온이 팔면체 자리에 존재하는 구조, P는 소듐이온이 각기둥 자리에 존재하는 구조이다. 번호(2,3)는 각 단위 셀 층수에 해당한다. 소듐이온전지의 충·방전 과정 중에 O3 유형은 소듐이온이 추출될 때 보이드가 형성되고 에너지 차원에서 더 안정적인 상을 형성하기 위해 소듐이온이 삽입해 있던 팔면체 자리가 각기둥 자리로 변하면서 P3로 상 변형이 발생한다. 하지만 P2 유형으로 변형하기 위해서는 M-O 결합이 끊어져야하기 때문에 매우 높은 에너지가 필요하다. 즉, P2 유형으로 상 변형을 일어나기 어렵다. 이 때문에 리튬이온전지에서 층상 전이금속 산화물의 경우, 용량의 손실이 진행되면서 리튬이온의 사면체 배치가 스피넬과 비슷한 구조로 변화가 일어나는 반면 소듐 층상 전이금속 산화물은 스피넬 구조로의 상변화에 안정적으로 된다.

산화물재료와 비교하여 폴리아니온 화합물은 P 및 O와 같은 공유결합의 존

재에 의해 지지되는 상당한 열적 안정성을 나타낸다. 일반적으로 층상화합물은 200 °C 이상의 온도에서 산소가 발생하지만, P 및 O의 공유결합의 존재로 산소 발생은 억제된다^[5,6]. 그리고 폴리아니온 화합물은 일반적으로 낮은 전기전도성을 나타내므로 카본 코팅을 통해 전기전도성을 향상 시켜 전기화학적 성능을 향상시킨다. 또한 폴리아니온 화합물에서 수분 흡수가 용이하게 일어나기 때문에, 수화 및 입자 표면상의 수산화나트륨의 형성을 피하는 것이 어려울 수 있다.

2.1.2 음극재료

소듐이온전지의 양극재료의 대응물로서, 음극재료는 탄소재료, 전이금속 산화물(또는 황화물), 합금 및 유기 화합물 등이 있다^[7]. 리튬이온전지에서와 달리 소듐이온전지에서 음극으로서 소듐금속은 상온에서 유기 전해액과의 불안정한 부동태 피막 형성으로 인해 음극으로 사용할 수 없다. 소듐이온전지의 음극재료는 충·방전 과정 동안 삽입, 전환 및 합금화반응의 3 가지 범주로 개발되었다. 탄소 기반 재료는 삽입반응으로, 전이금속 산화물(또는 황화물)은 전환반응에 의해 유도된다. 또한 소듐-금속 합금화합물은 합금화반응으로서 유도된다.

삽입반응에 기반한 탄소재료는 소듐이온전지의 음극재료로서 광범위하게 연구되어왔고 흑연 및 비흑연 계열 탄소와 같은 여러 종류 탄소 기반 재료가 소듐이온전지에 대해 조사되었다. 이러한 탄소 기반 재료는 소듐이온을 탄소 구조에 수용할 수 있고 삽입·탈리 과정 동안 비교적 작은 부피팽창으로 적당한 용량을 전달할 수 있기 때문에 소듐이온전지의 음극재료로서 받아들여지고 있다^[8].

전이금속 산화물(또는 황화물)은 전환반응을 통해 소듐이온을 받아들일 수 있다. 소듐원자가 호스트 격자 내외로 가역적으로 왕래하는 삽입·합금반응과는 달리, 전환반응은 하나 이상의 원자 종을 호스 따라 삽입·탈리 또는 합금화·탈합금이 전환반응과 결합된다. 리튬이온전지에서의 반응과 유사하게, 전환반응 재료는 높은 이론용량으로 인해 소듐이온전지의 음극재료로서 유망한 후보이다. 하지만, 충·방전과정에서 큰 체적팽창 및 수축은 전극의 심각한 손상을 받

생시키고, 이로 인해 급속한 용량 저하를 초래한다. 더욱이, 소듐이온의 큰 이온 크기로 인한 소듐이온의 느린 반응속도는 이론용량을 완전히 활용하기 위한 앞으로의 도전 과제이다.

전환반응재료와 비슷하게 합금반응재료는 비교적 낮은 작동전압으로 호스트 구조에 많은 양의 소듐이온을 저장 할 수 있기 때문에 소듐이온전지의 음극재료로서 매력적인 후보이다^[9]. 단일 원자 당 소듐과의 다중반응은 합금화·탈합금화 과정 동안 높은 용량을 나타낸다. 그러나 합금반응재료는 호스트재료 및 전기화학적 소듐화에 따라 다르고 합금화·탈합금화 과정 동안 큰 체적변화를 일으킨다. 이러한 반복적인 체적변화는 전지 패키지에 의해 제한된 조건하에서 변화하여 활물질의 복잡한 기계적 응력을 유발하고 궁극적으로 파쇄 또는 분쇄를 일으킨다^[7].

음극재료에서 리튬이온전지의 성능에 도달하기 위한 큰 걸림돌은 소듐이온의 큰 이온 크기(1.02 Å)로 인하여 반응속도가 저하되어 소듐이온저장 속도에 저해 요소가 된다. 또한 일반적으로 음극재료의 저전위 영역에서(0-1.0 V vs Na / Na⁺)에서 전해질이 분해를 일으키기 때문에, 전지 실용화에 있어서 긴 사이클 수명을 실현하는데 심각한 문제가 된다. 결국 바인더, 첨가제 및 전해질의 선택은 음극의 전기화학적 거동에 중요한 영향을 미친다^[10]. 따라서 소듐이온전지의 전극성능을 향상시키기 위해 더 많은 노력을 기울여야한다.

2.1.3 전해질

소듐이온전지의 전해질은 전기화학반응이 일어나기 위해 필요한 소듐이온의 이동을 매개하는 역할을 한다. 전해질은 일반적으로 염과 용매 및 첨가제로 구성이 되고 높은 이온전도성, 낮은 점도, 넓은 전위창에 대한 안정성, 우수한 열적 안정성 및 낮은 독성을 갖추어야한다. 이러한 특성은 본질적으로 첨가물의 사용가능성뿐만 아니라 염과 용매의 성질에 크게 의존한다. 따라서 적절한 전해질의 경우 전지 특성에 영향을 줄 수 있는 용매와 염의 주요 매개 변수를 고려해야한다.

한편, 소듐 염은 NaPF_6 , NaClO_4 , NaBF_4 등 다양하게 존재하고, 용매에서의 용해도, 산화·환원반응에 대한 안정성 및 전지 성분에 의한 화학적 안정성을 갖추어야 한다. 용매의 경우 높은 이온전도성을 갖추기 위해 높은 유전율 상수를 갖는 극성이고 점도가 낮아야 한다.

소듐이온전지의 대부분의 경우 카보네이트 계열의 용매에 소듐염이 용해된 형태로 사용되고 카보네이트 계열의 용매의 경우, 분자 구조에 따라 고리형 및 선형 카보네이트로 구분된다. 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate) 및 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate)와 같은 선형 카보네이트는 점도가 낮고 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate) 및 프로필렌카보네이트(propylene carbonate)와 같은 고리형 카보네이트는 이동을 위해 소듐염을 해리한다.

한편, 에테르 계열의 용매의 경우 소듐이온전지에 대한 차세대 전해질 용매의 개발에 큰 기여를 할 수 있는 공동삽입반응에 기초한다. 전통적인 용매의 경우 탄소, 합금 또는 삽입반응 음극재료인지 여부에 관계없이 저장장소로 소듐이온을 전달하는 것이고, 이 과정에서 이온이 전해질에서 탈용매화 되고 고체 상태 확산을 통해 저장장소로 이동한다. 반면 에테르 계열 전해질의 공동삽입반응의 경우, 소듐이온은 완전히 탈용매화 되지 않으며, 전해질 용매는 저장공정에 직접적으로 참여하게 된다. 소듐이온전지의 경우, 열역학적 불안정성으로 인해 흑연에 소듐이온이 삽입 할 수 없다^[11]. 그러나 공동삽입반응 전해질 사용을 통한 소듐이온 용매화된 형태는 흑연에 대해 낮은 확산 장벽을 가지므로 흑연 내 확산에 용이성을 향상시키고 삽입반응을 가능하게 한다^[12]. 또한 이러한 공동삽입반응에 기반한 에테르 계열의 전해질은 장기간 작동 시 문제가 되는 전통적인 전해질과 동일한 문제를 겪지 않음으로 훨씬 더 강력한 용량 안정성을 보여준다. 이는 전해질이 SEI 층을 형성하는 경향이 적고 소듐이온이 탄소 구조에 대해 간하지 않도록 하나 탄소 구조를 보존하는 것을 의미할 수 있다.

2.1.4 첨가제 및 바인더

전해질의 성능을 보다 효율적으로 만드는데 있어서 첨가제의 선택 또한 필요하다. 일반적으로 첨가제는 안정한 SEI 층 형성 및 전기화학적 안정성을 향상시키기 위해 사용된다. S. Komaba 등(2011)에 따르면, 리튬이온전지용 첨가제를 소듐이온전지에 적용한 결과, 유일하게 FEC가 양극재료 및 음극재료에서 효율적인 전해질 첨가제임을 입증했다^[13].

바인더의 경우, 전극성능을 향상시키는 또 다른 핵심 구성요소이다. 특히 음극재료에서 적절한 바인더의 선택이 소듐저장 능력에 많은 영향을 끼친다. 따라서 바람직한 바인더의 연구는 전극 표면을 안정화시키고 소듐화·탈소듐화 과정 동안 전극 손상을 억제하기 위해 필요하다. 일반적으로 바인더로써 전기화학적 안정성이 우수한 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride) 바인더를 사용하는데, 전극 슬러리 제조 시 상대적으로 높은 비용 및 독성을 가진 유기용매를 사용해서 문제가 된다. 이를 대체하기 위해 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 폴리아크릴릭산(polyacrylic acid) 등 수용성 바인더가 사용되는데, 이는 소듐화·탈소듐화 과정 동안 큰 체적 변화를 겪는 합금화 반응재료의 구조적 안정성을 증가시켜 보다 안정적인 수명특성을 나타낸다.

소듐이온전지에서 성능을 향상시키기 위해 적절한 첨가제와 바인더의 사용은 필수적이며 관련된 많은 연구가 필요하다. 또한 리튬이온전지의 성능에서 저해요인이 되는 바인더나 첨가제는 소듐이온전지에 있어서 성능 향상에 이점이 되는 경우도 있으므로 소듐이온전지의 성능을 저해하거나 향상시킬 수 있는 방법을 이해하는 것은 필수적이다.

2.2 소듐이온전지의 음극재료용 탄소재료

상업용 리튬이온전지에서 음극재료로서 사용되는 흑연의 경우, 소듐이온전지에서 소듐이온의 크기 및 열역학적 불안정하기 때문에 흑연 층 사이로 삽입되기 어렵다^[14-16]. 하지만 대안 탄소재료로서 1차원의 탄소나노섬유 및 나노튜브, 2차원의 탄소나노플레이트 및 3차원의 다공성탄소와 같은 비정질 탄소재료는 소듐이온의 저장장소를 제공 할 수 있는 층간 간격이 넓고 무질서한 구조 및 나노 기공 등으로 인해 소듐이온전지의 음극재료로서 유망한 것으로 나타난다. 또한 전이금속 산화물(또는 황화물)이 겪는 거대한 체적팽창과 같은 문제를 해결하는 방안으로 탄소-금속 복합재료 형태로써 사용된다. 이와 같은 탄소재료는 전기전도성이 높고, 전기화학반응 동안 발생하는 체적변화를 효율적으로 완충이 가능하고, 탄소재료의 한정된 효과로 활물질의 크기를 조절하기 쉽다. 이러한 장점으로 탄소재료는 높은 가역용량과 우수한 수명특성을 나타낸다.

2.2.1 나노 구조의 탄소재료

소듐이온전지에서 음극재료로서 흑연을 사용할 경우 열역학적 매개변수에 의해 낮은 이론용량 및 낮은 수명특성을 나타낸다. 하지만 흑연을 넘어 탄소재료는 소듐이온전지의 음극재료로서 유망한 후보이다. 대표적으로 하드카본(hard carbon)의 경우 탄소의 흑연 층 사이 삽입 및 나노 기공 삽입 등에 소듐이온이 저장될 수 있으며 이는 약 300 mAh/g의 높은 가역용량을 나타낸다. 또한 이러한 하드카본은 소듐화에 의한 박리현상이 없을뿐더러 복합재료를 형성하기 쉬운 장점이 있다. 이 밖에 다양한 탄소재료가 보고되었고^[17-20], 이들 모두 우수한 가역용량 및 안정된 수명특성을 보여주었다. 이는 탄소재료의 미세 구조 및 조성이 소듐저장 성능에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 입증한다^[21].

탄소나노섬유 및 탄소나노튜브와 같은 1차원 탄소재료의 경우, 수 나노미터의 직경을 가지며, 이는 전해질의 양호한 접촉을 가능하게 한다. 이들 재료는 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 길이를 가지며 3차원 네트워크 구조로 교차 결합되어 높은 전기전도성을 유도한다. 또한 이들 재료에 헤테로 원소를

도핑(doping)할 경우, 더 많은 전기화학적 활성 사이트(site)를 제공함으로써 용량을 향상시키는데 중요한 역할을 한다. 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)을 전구체로 제조한 탄소나노섬유는 50 mA/g의 전류밀도에서 217 mAh/g의 가역용량을 나타내었고^[22], 질소를 도핑한 탄소나노섬유의 경우 100 mA/g의 전류밀도에서 약 377 mAh/g의 고용량을 나타내었다.

2차원 탄소재료의 경우, 소듐이온전지에서 음극재료로서 흑연은 적절하지 않지만, 흑연의 층간간격을 확장하면 소듐이온을 저장할 수 있고, 이는 간단한 산화·환원법에 의해 층간거리가 확장될 수 있다. 이러한 확장된 흑연의 경우 소듐이온전지에서 20 mA/g의 전류밀도에서 약 284 mAh/g의 용량을 나타낸다. 그리고 완전히 분리한 그래핀을 형성하면 역시 소듐저장 능력이 향상될 수 있다. 환원·산화 그래핀의 경우 높은 전기전도성, 큰 층간거리 및 많은 결함 구조로 40 mA/g의 전류밀도에서 141 mAh/g의 용량 및 안정된 수명특성을 보여준다^[24].

3차원 탄소재료는 다공성 구조 및 3차원 전도성 구조로 인해 소듐이온전지의 음극재료로 유망하다. 글루코스(glucose), 수크로스(sucrose) 및 폴리머(polymer)와 같은 주요 탄소전구체를 소성하는 것으로 나노 입자로 구성된 무질서한 3차원 구조로 이어진다.

2.2.2 탄소 기반 음극재료

순수 탄소재료는 소듐이온전지에 실용화에 있어서 많은 연구가 진행되어 왔지만, 여전히 용량 측면에서 만족스럽지 못하다. 이러한 문제의 해결책으로써 합금재료(Sn, Sb, Ge, P 등)와 금속 산화물, 황화물 및 인화물과 같은 높은 이론용량을 갖는 음극재료에 대한 노력이 진행되어왔다^[25]. 리튬이온전지의 경우 합금재료는 높은 가역용량 및 안정된 수명특성을 나타내지만, 소듐이온전지에 있어서 이러한 합금재료는 소듐이온의 큰 이온반경에 의해 제한되어, 소듐화 및 탈소듐화 과정 중 거대한 체적팽창, 전극손상 등으로 인한 급격한 용량 감소의 문제가 뒤따른다^[26,27]. 금속 산화물, 황화물 및 인화물의 경우 높은 이론용량 및 제조 공정이 간단하지만 대부분 전기전도성이 좋지 못하고 소듐이온 확산속도

가 낮아 전극재료의 사용에 있어 효율이 떨어진다. 또한 일부 재료는 소듐화·탈소듐화 과정 중에 체적변화 및 전극분해를 겪고 급격한 용량 감소를 초래한다^[28]. 이러한 문제를 극복하기 위해 탄소재료는 체적변화를 완충시키고 전기 전도성을 향상시키며, 음극재료의 크기를 줄이는데 중요한 역할을 할 수 있다.

다양한 탄소-합금 복합재료에서 탄소 층이 코팅된 Sn의 경우 84 mA/g의 전류 밀도에서 339 mAh/g의 양호한 초기 가역용량을 나타낸다^[29]. 포스포린-그래핀은 얇은 포스포린 및 전도성이 높은 그래핀과 시너지 효과로 50 mA/g의 전류밀도에서 2440 mAh/g의 높은 가역용량과 25 A/g의 높은 전류밀도에서 645 mAh/g의 가역용량을 나타낸다. 또한 나노 구조의 적린-탄소 복합체는 150 mA/g의 전류 밀도에서 600 mAh/g의 높은 가역용량 및 1000 사이클 후에 1 A/g의 높은 전류 밀도에서 450 mAh/g의 훌륭한 속도성능을 보여주었다^[30].

금속 산화물, 황화물 및 인화물-탄소복합체 역시 전기화학적 성능 향상을 위해 설계된다. 예를 들면 TiO_2 -탄소 복합체의 경우, TiO_2 나노 입자는 그래핀 시트 표면에 균일하게 분산되었고 그 결과, 50 mA/g의 전류밀도에서 471.3 mAh/g의 높은 가역용량 및 200 사이클 후에 2 A/g의 높은 전류밀도에서 425.6 mAh/g의 높은 가역용량의 훌륭한 속도성능을 보여주었다. 또한 MoS_2 -탄소나노섬유 복합체는 100 mA/g의 전류밀도에서 854 mAh/g의 뛰어난 가역용량 및 100 사이클 후에 10 A/g의 높은 전류밀도에서 253 mAh/g의 가역용량을 갖는 훌륭한 속도성능을 보여주었다.

2.2.3 흑연 내의 가역적 소듐의 공동삽입반응 조건

알칼리 이온의 삽입·탈리 반응은 이차전지의 근본적인 반응이다. 흑연의 경우 삽입반응을 통한 리튬이온저장이 가능하기 때문에 리튬이온전지에서 일반적으로 사용되는 음극재료이다. 리튬이온을 저장 할 수 있는 높은 용량, 낮은 산화·환원 전위 및 낮은 원재료 비용으로 흑연은 현재까지 리튬이온전지에 가장 효율적인 음극재료이다. 또한, 주기율표상 알칼리 족에 속하는 원소는 흑연에 삽입반응을 통해 저장 될 수 있다. 그러나 소듐이온의 경우 흑연 내로 삽입되기 힘들고 안정한 소듐-탄소 이성분 화합물이 형성되지 않는다. 따라서 흑연이

소듐이온을 저장 할 수 없기 때문에 수년 동안 소듐이온전지에서 흑연은 사용할 수 없었다^[31,32].

하지만 최근 연구에 따르면 흑연에 선형 에테르 계열의 용매분자와 공동 삽입 될 때, 소듐이온은 흑연에 삽입 될 수 있다고 밝혀졌다^[33-35].

선형 에테르 계열의 용매분자의 경우, 다른 용매분자 보다 소듐과 안정적인 착물을 형성하여 흑연으로의 공동삽입반응을 가능하게 한다. 또한 이러한 안정적인 착물의 형성은 공동삽입반응 후에도 안정적으로 형성이 되어 화학적 분해 없이 가역적인 삽입·탈리 반응이 가능하다.

G. Yoon 등(2016)은 소듐-용매분자 착물의 안정성을 평가하기 위해 착물의 LUMO 준위를 계산하여 흑연의 페르미 준위에 대한 상대 준위를 비교했다^[14]. 연구에 의하면 소듐-선형 에테르 계열의 용매분자의 착물의 LUMO 준위는 흑연의 페르미 준위보다 높으며, 이는 전자가 이들 착물에 주입되기 어렵다는 것을 나타낸다. 즉 흑연의 분해 반응 및 후속열화를 유발할 가능성이 적다. 반면 소듐-카보네이트 계열 용매분자 착물의 LUMO 준위의 경우, 흑연의 페르미 준위보다 낮은 값을 나타내었다. 즉 이들 착물이 공동삽입반응시 안정적이지 못하고 이는 흑연의 박리로 이어질 가능성이 높음을 의미한다. 이러한 결과는 소듐-용매분자 착물의 화학적 안정성이 흑연 내의 가역적인 공동삽입반응에 필수적임을 시사한다. 착물의 열역학 및 안정성과 관련하여 Fig. 2-3에 나타내었다.

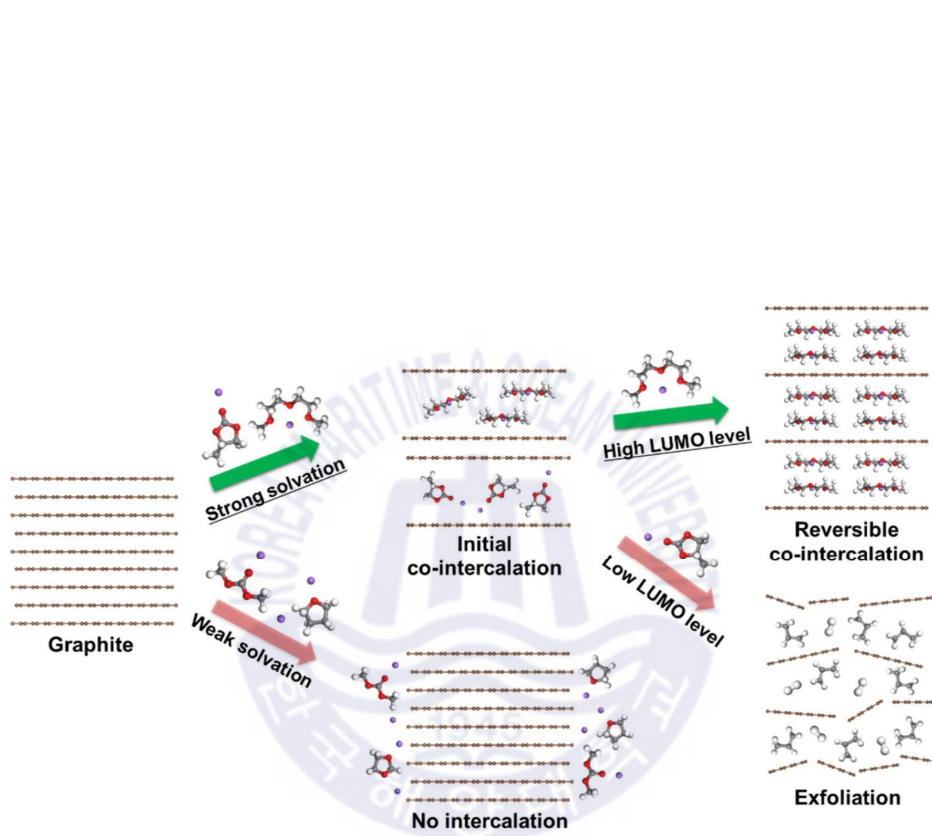


Fig. 2-3 Summary of solvent dependency of the Na-solvent co-intercalation behavior^[14]

참고 문헌

1. Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V. & Nazar, L.F., 2015. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, pp.3431-3448.
2. You, Y. & Manthiram, A., 2018. Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 8, pp.1701785.
3. Hwang, J.-Y., Myung, S.-T. & Sun, Y.-K., 2017. Sodium-ion batteries: present and future, *Chemical Society Reviews*, 46, pp.3529-3614.
4. Delmas, C., Braconnier, J.-J., Fouassier, C. & Hagemuller, P., 1981. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes, *Solid State Ionics*, 3, pp.165-169.
5. Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., Aurbach, D. & Sun, Y.-K., 2016. Effect of nickel and iron on structural and electrochemical properties of O3 type layer cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 324, pp.106-112.
6. Oh, S.-M. et al., 2014. Advanced Na [Ni0. 25Fe0. 5Mn0. 25] O₂/C-Fe₃O₄ sodium-ion batteries using EMS electrolyte for energy storage, *Nano letters*, 14, pp.1620-1626.
7. Kim, Y., Ha, K.H., Oh, S.M. & Lee, K.T., 2014. High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Chemistry-A European Journal*, 20, pp.11980-11992.
8. Balogun, M.-S. et al., 2016. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes, *Carbon*, 98, pp.162-178.
9. Mortazavi, M., Ye, Q., Birbilis, N. & Medhekar, N.V., 2015. High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: electrochemical and mechanical insights, *Journal of Power Sources*, 285, pp.29-36.
10. Peled, E., 1979. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model, *Journal of The Electrochemical Society*, 126, pp.2047-2051.
11. Bommier, C. & Ji, X., 2018. Electrolytes, Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes, *Small*, 14, pp.1703576.
12. Ri, G.-C. et al., 2016. First-principles study of ternary graphite compounds cointercalated with alkali atoms (Li, Na, and K) and alkylamines towards alkali ion battery applications, *Journal of Power Sources*, 324, pp.758-765.
13. Komaba, S. et al., 2011. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries, *ACS applied materials & interfaces*, 3, pp.4165-4168.
14. Yoon, G., Kim, H., Park, I. & Kang, K., 2017. Conditions for reversible Na intercalation in graphite: theoretical studies on the interplay among guest ions, solvent, and graphite host, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1601519.
15. Moriwake, H., Kuwabara, A., Fisher, C.A. & Ikuhara, Y., 2017. Why is sodium-intercalated graphite unstable?, *RSC Advances*, 7, pp.36550-36554.
16. Liu, Y., Merinov, B.V. & Goddard, W.A., 2016. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and

- alkaline earth metals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, pp.3735-3739.
17. Zou, L. et al., 2017. N/S Co-Doped 3 D Porous Carbon Nanosheet Networks Enhancing Anode Performance of Sodium-Ion Batteries, *Chemistry-A European Journal*, 23, pp.14261-14266.
 18. Yang, J. et al., 2017. S-doped N-rich carbon nanosheets with expanded interlayer distance as anode materials for sodium-ion batteries, *Advanced Materials*, 29, pp.1604108.
 19. Wang, M. et al., 2016. Superior Sodium Storage in 3D Interconnected Nitrogen and Oxygen Dual-Doped Carbon Network, *Small*, 12, pp.2559-2566.
 20. Lv, W. et al., 2015. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries, *Electrochimica Acta*, 176, pp.533-541.
 21. Qiu, S. et al., 2017. Manipulating Adsorption-Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1700403.
 22. Chen, T. et al., 2014. Electrospun carbon nanofibers as anode materials for sodium ion batteries with excellent cycle performance, *Journal of materials chemistry A*, 2, pp.4117-4121.
 23. Wen, Y. et al., 2014. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, *Nature communications*, 5, pp.4033.
 24. Wang, Y.-X., Chou, S.-L., Liu, H.-K. & Dou, S.-X., 2013. Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage, *Carbon*, 57, pp.202-208.
 25. Dong, S. et al., 2017. ZnS-Sb₂S₃@ C core-double shell polyhedron structure derived from metal-organic framework as anodes for high performance sodium ion batteries, *ACS nano*, 11, pp.6474-6482.
 26. Sottmann, J. et al., 2017. Bismuth vanadate and molybdate: stable alloying anodes for sodium-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 29, pp.2803-2810.
 27. Choi, J.-H. et al., 2017. High performance Sb₂S₃/carbon composite with tailored artificial interface as an anode material for sodium ion batteries, *Metals and Materials International*, 23, pp.1241-1249.
 28. Chen, W. et al., 2017. Pyrite FeS₂ microspheres anchoring on reduced graphene oxide aerogel as an enhanced electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, pp.5332-5341.
 29. Zhu, H. et al., 2013. Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir, *Nano letters*, 13, pp.3093-3100.
 30. Li, W. et al., 2017. Confined amorphous red phosphorus in MOF-derived N-doped microporous carbon as a superior anode for sodium-ion battery, *Advanced Materials*, 29, pp.1605820.
 31. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S., 2014. Research development on sodium-ion batteries, *Chemical reviews*, 114, pp.11636-11682.

32. Slater, M.D., Kim, D., Lee, E. & Johnson, C.S., 2013. Sodium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 23, pp.947-958.
33. Kim, H. et al., 2015. Sodium intercalation chemistry in graphite, *Energy & Environmental Science*, 8, pp.2963-2969.
34. Kim, H. et al., 2015. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems, *Advanced Functional Materials*, 25, pp.534-541.
35. Jache, B. & Adelhelm, P., 2014. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, pp.10169-10173.



제 3 장 소듐이온전지용 탄소 기반 음극재료의 합성

3.1 서론

흑연의 풍부한 매장량, 높은 전기전도성, 낮은 충·방전 전위, 우수한 수명특성으로 리튬이온전지에서 가장 널리 사용되는 음극재료이다. 하지만 전통적으로 카보네이트 전해질을 사용하는 소듐이온전지에서 음극재료로써 흑연은 전기화학적 특성이 매우 좋지 않다. 이는 흑연 표면에 형성된 부동태화 층의 보호성이 리튬이온전지에서의 보호성보다 효과적이지 않아 전해질이 지속적으로 분해되기 때문이다^[1]. 또한 소듐-흑연 층간화합물이 열역학적으로 불안정하기 때문에 소듐이온전지에 적합하지 않다고 여겨왔다^[2,3]. 구체적으로 이러한 불안정에는 3가지 요인이 있는 것으로 추정되고 있다^[4-6]. 첫째, 흑연 층간화합물의 결합에너지는 이온결합 성분뿐만 아니라 금속과 탄소 원자 사이의 공유결합 성분으로 구성된다^[5]. 즉, 알칼리 금속의 경우, 원자 번호 증가에 따라 전기음성도가 감소하고 알칼리-흑연의 결합은 안정화된다. 리튬의 경우, 원자가 작더라도 리튬-흑연의 공유결합 성분이 결합상태를 더욱 안정화시킨다. 그러나 소듐은 이러한 공유결합 성분이 없으며, 또한 원자 직경이 다른 알칼리 원소보다 작기 때문에 불안정하다. 다음으로 둘째 알칼리-흑연 층간화합물 형성 과정에 필요한 에너지 중(알칼리 원소가 벌크 상태에서부터 탈리되는데 필요한 에너지, 흑연을 변형시키는데 필요한 에너지 및 알칼리 원자가 인장된 흑연 내로 삽입됨으로써 감소하는 에너지) 불안정성은 알칼리 원자가 인장된 흑연 내로 삽입됨으로써 감소하는 에너지의 감소로 인한 결과로 나타난다. 즉, 소듐이 기판에 가장 약하게 결합되어 있는데, 이는 주기율표 칼럼 아래의 이온화에너지 추세와 이온-기판 결합에너지 사이의 경쟁에 기인한다^[6]. 마지막으로 소듐이온과 그래핀 층 사이의 국부적 반발 작용은 소듐-흑연 층간화합물을 지배적으로 불안정하게 만든다^[4]. 따라서 에테르 용매분자로 소듐을 스크리닝(screening)하여 소듐과 그래핀 사이의 직접적인 상호 작용을 방지함으로써 흑연 내 소듐의 삽입을 촉진시키는 공동삽입반응이 효과적인 전략으로 제안되고 있다^[7]. 최근 카보네이트

계열의 전해질이 에테르 계열의 전해질로 대체되고 있으며, 에테르 계열 용매 분자에 의한 공동삼입반응을 사용하여 흑연의 가역용량을 극적으로 증가시킨 결과들이 보고되고 있다^[7-9]. 하지만 실용적인 요구에 대해서는 여전히 만족스럽지 않으며, 쿨롱효율은 비표면적과 관계없이 다양한 값을 보이고 있다. 따라서 가역용량을 크게 상승시키고 쿨롱효율 역시 실용적인 수준으로 향상시킨 소듐이온전지용 새로운 탄소 기반 음극재료를 설계를 진행하였다. 공동삼입반응을 통한 소듐이온의 저장에 관한 이전의 연구들이 다음의 결과를 나타내었기 때문에 본 연구에서 비표면적은 고려되지 않았다. 첫째, SEI 층의 형성은 비표면적과 무관하게 SEI 층이 전혀 형성되지 않거나, 매우 얇고 견고하게 형성되는 것으로 보고되었다^[7,8,10-12]. 따라서, 비표면적이 클수록 즉, 표면 기공 구조가 잘 발달된 구조일수록 전해질이 기공을 통해서 어떠한 방해 없이 소듐과 착물을 형성 하고 효과적인 공동삼입반응이 일어날 것이며, 이를 바탕으로 SEI 층 형성이 억제될 수 있고 첫 사이클 쿨롱효율이 크게 향상 시킬 것으로 판단하였다. 또한 내부에 소듐이 저장될 수 있는 공간을 많이 만들어 가역용량을 크게 상승시키고자 하였다.

결론적으로 우리는 비표면적이 넓고, 터보스트래틱 구조에 의해 층간 거리가 넓어 공동삼입반응이 원활하게 이루어지며, 내부에 많은 보이드(void)를 갖음으로써 저장 공간이 많은 탄소재료가 가장 적합하다고 판단하였고, 이와 같은 특징을 갖을 수 있는 최적화된 구조가 카본블랙(carbon black)구조라고 판단하였다. 즉 1차 입자 크기가 작아 확산거리가 짧고 비표면적은 크며, 내부에 무질서한 구조로 인한 많은 보이드로 인하여 공동삼입반응이 무리 없이 일어날 수 있다. 본 연구에서 이러한 특징을 갖는 소듐이온전지용 카본블랙구조의 탄소 기반 음극재료 합성을 시도하였고, 매우 우수한 결과를 나타내었다. 탄소 기반 음극재료는 용액 중 플라즈마 공정을 활용하여 합성되었고, 합성 및 재료의 분석과 관련된 세부사항은 아래에서 다뤄질 것이다.

3.2 실험 방법

3.2.1 탄소 기반 음극재료의 합성

소듐이온전지용 카본블랙 형태의 탄소 기반 음극재료를 합성하기 위하여 용액 중 플라즈마 공정을 사용하였다. Fig. 3-1에 도식화하였다. 용액 중 플라즈마 공정은 카본블랙 형태의 탄소 기반 음극재료 합성을 위한 훌륭한 도구이다 [13-16]. 이전 연구는 벤젠(benzene)을 탄소전구체로 사용하여 고결정성 탄소를 합성하였다. 그러나 본 연구에서는 2 개의 메틸기(methyl group)를 갖는 방향족 탄화수소인 자일렌(xylene)을 사용하여 탄소 기반 음극재료가 플라즈마 영역에서 중합되었을 때 낮은 결정도를 갖는 하드카본의 합성을 유도하고자 하였다. 자일렌 용액 중에 플라즈마를 방전시키기 위한 전극으로는 직경 1mm의 샤프심 전극을 사용하였고, 플라즈마 방전 시 에너지를 전극 끝에 집중시키기 위하여 전극을 세라믹 튜브로 감싼 후, 약 1mm 정도만 세라믹 튜브로 노출시켰다. 이 때, 비커 내부의 용액이 밖으로 새어 나가지 않도록 하고 전극을 고정시키기 위하여 세라믹 튜브를 관통시킨 실리콘 스톱퍼(silicon stopper)로 밀봉하였다. 자일렌 용액 중 플라즈마 공정을 위해 Kurita사의 바이폴라 직류 펄스 전원 장치를 사용하여 방전시켰다. 방전은 실온 및 대기압 환경의 흡후드 내에서 마그네틱 교반 중에 실시하였고, 플라즈마 발생을 위한 인가전압, 주파수 및 펄스 폭은 각각 2.0 kV, 100 kHz 및 1.0 μ s로 제어 되었다. 합성된 탄소 기반 음극재료는 여과지를 통해 여과시킨 다음 오븐 내 90 $^{\circ}$ C 및 대기압 환경에서 6 시간 건조시켰다. 탄화수소전구체로부터 합성된 탄소 기반 음극재료는 내부에 많은 수소 성분을 포함하고 있기 때문에 전극재료의 전기화학성능에 영향을 주게 된다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 전기전도성 향상 및 탄소 내부에 존재하는 수소를 제거하기 위해 SH SCIENTIFIC사의 FU-50TG 전기로를 사용하여 질소 분위기의 500 $^{\circ}$ C에서 3 시간 동안 열처리를 실시하였다. 열처리 온도 상승률은 FU-50TG 전기로의 매뉴얼 권장 온도 상승률에 따라서 10 $^{\circ}$ C/min으로 설정하였으며 열처리 후 자연 냉각시켰다.

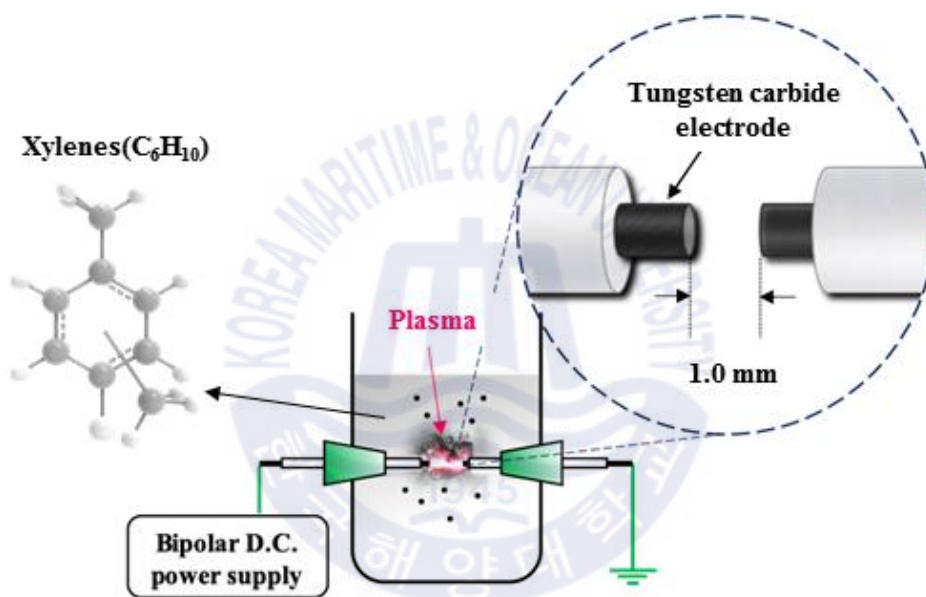


Fig. 3-1 Mechanism and reactor of solution plasma process

3.2.2 전극 준비

합성된 탄소 기반 음극재료는 도전재로 SuperP 및 바인더로 폴리아크릴릭산 (polyacrylic acid)을 7:1:2의 질량 비율로 혼합하였고, 용매인 증류수에 첨가하여 혼합물 슬러리를 제조하였다. 그 후, THINKY사의 AR-100 컨디셔닝 믹서를 사용하여 400-2000 rpm 및 160-800 rpm의 회전속도로 30 분 동안 재차 혼합한 후 2000 rpm에서 10 분 동안 디포밍하여 슬러리를 더욱 균질한 상태로 만들었다. 제조된 슬러리는 HOHSEN사의 MC-30 미니코터를 사용하여 동박 위에 균일하게 코팅하였고, 오븐 내 50 °C에서 12 시간 이상 건조시켜서 용매를 제거 하였다. 건조된 샘플은 동일한 오븐 내에서 1 시간 이상 진공 처리하여 잔류기포 및 수분을 제거 하였으며, 진공 처리가 끝난 샘플은 Wellcos사의 WCRP-1015G 롤프레스를 이용하여 35 μm 의 두께로 압착한 후에 펀칭하였다. 제작된 코인에 포함되어 있는 순수 활물질의 면적 당 질량은 1.6 mg/cm^2 이었다. 전기화학적 성능을 평가하기 위해 CR2032형의 셀에 전해질을 첨가 후, 상대전극으로 소듐금속을 사용하여 아르곤 가스가 채워진 글로브 박스 내에서 조립되었다. 전해질은 1 M의 NaPF_6 를 디에틸렌글리콜디메틸에테르(Diethylene glycol dimethyl ether)에 용해시켜 제조된 전해질을 사용하였고 분리막은 WHATMAN사의 GF/B 유리 섬유 분리막을 사용하였다.

3.2.3 탄소 기반 음극재료의 특성 분석

합성된 탄소 기반 음극재료의 형태 및 미세구조는 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM)을 통해 관찰하였으며, 각각 TESCAN사의 MIRA-3 및 FEI사의 TALOS F200X를 사용하였다. TEM의 경우 샘플은 톨루엔(toluene)에 미량 첨가하여 초음파 분산을 실시하여 6 nm의 비정질 탄소 층으로 코팅된 구리 그리드에 적하 후, 충분히 건조시켜 준비하였으며, 분석 시에 사용된 가속전압은 200 kV로 설정하였다. 또한 결정 구조 분석을 위해 X선 회절분석(X-ray diffraction analyses, XRD)을 수행하였으며, BRUKER사의 D8 Discover를 사용하였다. 탄소 기반 음극재료는 Cu-K_α 선을 이용하여 정밀한 측

정을 위해 주사속도는 $2^{\circ} / \text{min}$ 으로 설정하였다. 비표면적은 Micromeritics 사의 Tristar II 3020을 이용하여 BET 방법을 통한 질소 흡착·탈착 등온선으로부터 계산되었고, BET 측정 전 수분 제거를 위해 샘플을 200°C 에서 2 시간동안 전 처리를 하였다.

3.2.4 전기화학적 특성 분석

다양한 전기화학적 특성 분석은 Biologic사의 BCS-805 배터리 테스트 시스템을 이용하여 수행되었다. 산화·환원 반응을 조사하기 위해 0.2 mV/s 의 주사속도로 $0.01\text{--}3.00 \text{ V}$ (vs. Na / Na^+)의 전압 범위에서 순환전압전류법이 수행되었으며, 전지 내부의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 조사하기 위해 $0.01\text{--}10^3 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법이 수행되었다. 또한 합성된 탄소 기반 음극재료의 출력 및 수명특성을 조사하기 위해 충·방전 테스트가 수행되었고 $0.01\text{--}3.00 \text{ V}$ (vs. Na / Na^+)의 전압 범위에서 충·방전율은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 10 C로 설정하였다.(1.0 C= 35 mA/g)이다. 충·방전은 0.2 C 및 0.5 C에서 각각 2 사이클, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 3 사이클 동안 실시한 후에 10 C에서 사이클을 지속적으로 반복하였다.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 형태 및 미세 구조

Fig. 3-2 및 Fig. 3-3에 합성된 탄소 기반 음극재료의 TEM 이미지를 나타내었다. 약 20~30 nm의 크기를 갖는 구형의 1차 입자는 서로 상이한 방향으로 얽혀 1 μm 이상으로 응집되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한 미세 결정질 도메인이 터보스트래틱 구조를 형성하고 서로 상이한 방향으로 배향됨을 관찰할 수 있다. 이들 도메인은 단지 몇 개의 층으로만 구성되며 너비가 약 5 nm 미만으로 형성되어 있다. 이와 같은 형상의 무수히 많은 미세 결정질 도메인이 응집되어 구형의 1차 입자 응집체를 형성하고, 이들 도메인 사이에 다수의 보이드가 형성된다. 따라서 응집체는 카본블랙 형태이지만, 1차 입자의 내부 구조는 하드카본 구조와 거의 동일하다. 또한 Fig. 3-4에 나타낸 XRD 패턴에서 25° 부근의 넓고 확산된 피크는 탄소 기반 음극재료의 비정질 특성에 기인하며, 이는 합성된 탄소 기반 음극재료가 비정질 구조임을 나타낸다.

다음으로 합성된 탄소 기반 음극재료의 비표면적을 평가하기 위해 BET 방법으로 질소 흡착·탈착 곡선을 얻었고, Fig. 3-5에 나타내었다. 등온선 곡선으로부터 계산된 비표면적은 $330 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 이 값은 상업용 카본블랙과 유사하며, 큰 비표면적은 표면 기공 구조에 기인한다. 또한 탈착 곡선으로부터 기공 크기 분포를 계산하고 Fig. 3-6에 도시하였다. 약 10 Å의 다수의 기공이 표면에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 TEM, XRD 및 BET 결과를 바탕으로 합성된 탄소 기반 음극재료는 표면에 10 Å의 기공이 형성된 구형 입자이며, 내부는 보이드가 많은 구조임을 확인할 수 있었다. 한편 계산된 Na-DEGDME⁺의 평면 면적은 $7.27 \text{ \AA} \times 9.37 \text{ \AA}$ 이었다. 따라서 합성된 탄소 기반 음극재료 내부로 확산되기에 충분히 작다. 또한 흑연 층 사이의 거리가 충분히 넓으면 Na-DEGDME⁺ 3 중 복합체의 삽입이 가능하다.

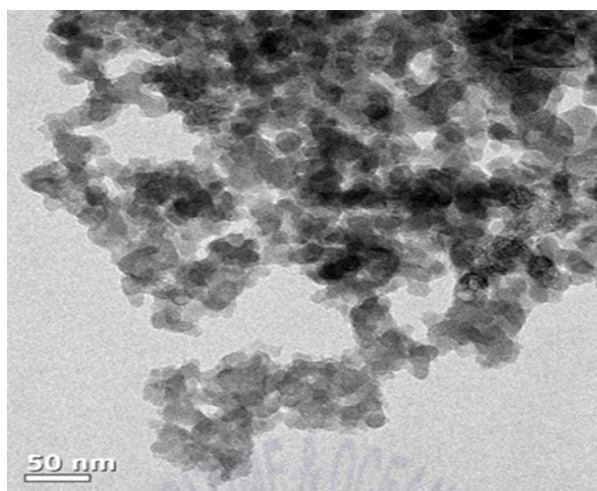


Fig. 3-2 TEM image of the synthesized carbon material

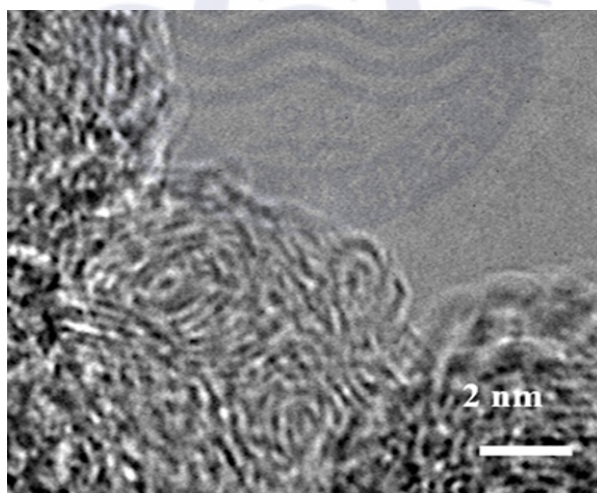


Fig. 3-3 HR-TEM image of the synthesized carbon material

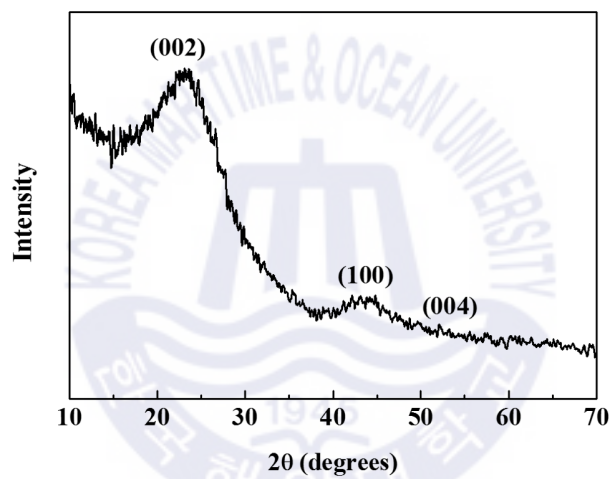


Fig. 3-4 XRD pattern of the synthesized carbon material

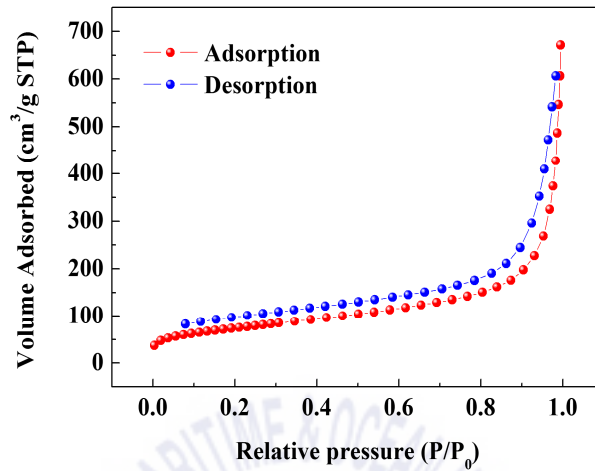


Fig. 3-5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm curve

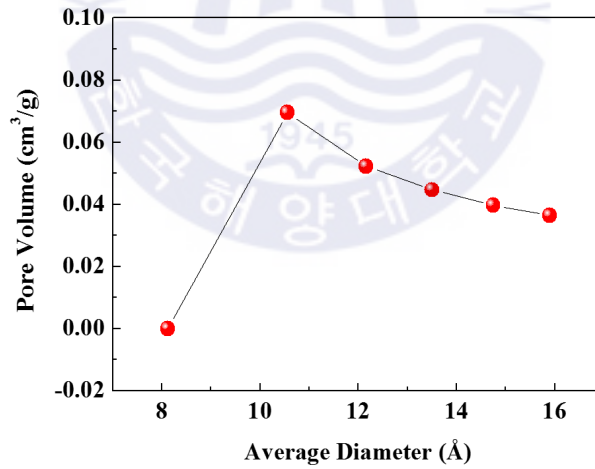


Fig. 3-6 Pore size distribution

3.3.2 전기화학적 특성 분석

Fig. 3-7~15에 합성된 탄소 기반 음극재료의 다양한 전기화학적 성능 평가를 나타내었다. Fig. 3-7는 첫 사이클 충·방전 프로필을 나타내었고, 합성된 탄소 기반 음극재료의 넓은 비표면적에도 불구하고 첫 사이클 쿨롱효율이 85 %를 초과한다는 것이 주목할 만하다. 이는 비표면적과 쿨롱효율 사이에 상관 관계가 없음을 보여준다. 흑연의 경우, 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도이며 공동삼입반응을 이용한 에테르 계열의 전해질을 사용할 경우 첫 사이클 쿨롱효율은 약 50 %를 나타낸다^[7]. 또한 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 갖는 재료의 경우, 동일한 에테르 계열의 전해질을 사용하였음에도 첫 사이클 쿨롱효율은 약 55 %로 매우 낮은 값을 나타낸다^[17]. 이 밖에 본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료와 비슷한 형태를 갖는 N330 카본블랙의 경우 비표면적은 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 불과하지만 첫 사이클 쿨롱효율은 64 %로 본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료보다 현저히 낮음을 알 수 있다^[8]. 이러한 일련의 결과들은 비표면적과 첫 사이클 쿨롱효율 사이에 직접적인 관계가 없다는 것을 의미한다. 즉, 비표면적보다는 공동삼입반응을 일으킬 수 있는 넓은 경로가 잘 발달하면 공동삼입반응이 효과적으로 일어나게 되고 SEI 층이 형성되지 않을 수 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구 결과에서 보여준 놀랄 만큼 높은 첫 사이클 쿨롱효율은 SEI 층 부재의 강력한 증거가 될 수 있다. SEI 층 부재의 증거는 전기화학적 임피던스 분광법 측정의 비교를 통해서도 분명했고 Fig. 3-8에 나타내었다. 에테르 계열의 전해질 EIS 그래프는 SEI 층(R2)의 저항이 매우 작으며 50 사이클 후에도 저항의 증가가 매우 작음을 보여준다(Table 3-1). 특히 이 값은 카보네이트 계열의 전해질에서 측정된 값과 비교 할 때 극히 작다(Table 3-2). 이와 같은 결과는 에테르 계열의 전해질을 사용하면 합성된 탄소 기반 음극재료의 표면에 SEI 층이 형성되지 않는다는 분명한 증거가 된다. 따라서 본 연구에서 첫 사이클에서 발생한 약 15%의 비가역용량은 SEI 층 형성이 아닌 탄소재료 내부 일부 기공에 포획된 소듐에 기인하는 것이라고 판단된다. 그 이유는 일반적으로 소듐이 소프트카본(soft carbon) 구조에 삽입 될 때 구조 내부에서 국부 및 거대팽창이 일어나며, 이러한 팽창으로 일부 소듐이온은 삽입된 위치에 포획될 수 있기 때문이다^[18].

Fig. 3-9은 합성된 탄소 기반 음극재료의 순환전압전류곡선을 나타낸다. 순환 전압전류 곡선은 가역적 산화·환원반응에 의한 피크가 명확하게 관찰되고, 이러한 피크는 소듐이 전해질과 함께 탄소재료에 저장 될 때 나타난다^[7]. 따라서 이러한 피크의 출현은 소듐이 에테르 계열의 용매분자와 함께 성공적인 공동삽입반응이 일어난 것을 증명한다. 한편 순환전압전류곡선에서 전해질의 분해를 나타내는 뚜렷한 피크가 관찰되지 않고, 두 번째 및 세 번째 사이클에서 피크가 중첩되는 것으로부터 SEI 층의 형성되지 않고 일부 포획된 소듐을 제외하면 소듐이 탄소 내부로 가역적 삽입·탈리됨을 유추할 수 있다.

한편, 전극반응의 표면역학을 조사하기 위해 낮은 스캔속도에서 추가적으로 순환전압전류곡선 분석을 수행하였고, Fig. 3-10~13에 도시하였다. 일반적으로 리튬 및 소듐이온전지에서 순환전압전류는 용량성·삽입 전류의 조합으로 나타나며, 이에 전극에 저장된 총 전하량은 용량성·삽입 메커니즘의 조합으로 구별될 수 있다. 다양한 스캔속도에서 전극 활물질의 전압·전류 응답은 다음과 같이 요약 할 수 있다.

$$i = av^b \quad (1)$$

여기서 v 는 스캔속도, d 및 b 는 조정 가능한 파라미터이다. b 의 값은 고정 전위에서 $\log i$ vs. $\log v$ 플롯의 선형 피팅 기울기로 결정될 수 있다. b 값은 $b=0.5$ 일 때, 피크전류는 스캔속도의 제곱근과 선형 관계를 나타내며, 이는 전형적인 확산 제어 리튬저장 공정으로 간주된다. $b=1$ 일 때, 피크 전류는 스캔속도에 비례하며 표면 제어 전하 동작을 나타낸다^[19-21].

대수 스케일에서 스캔속도의 함수로서 플롯 피크 전류(i_p 및 i_s) 그래프의 두 곡선 모두 $R=0.98$ 에서 우수한 선형 관계를 보여준다. $\log i$ vs. $\log v$ 의 플롯 기울기는 0.9로 흡착과 같은 표면 제어 과정을 시사하며 피크 전위에서 전류의 대부분이 용량성임을 나타낸다. 이는 반응속도가 표면 제어되고 따라서 매우 빠르게 진행되고 있음을 나타낸다^[22]. 피크 전류와 스캔속도 사이의 의존성을 바탕으로 다음과 같은 식을 사용하여 용량성·삽입 성분의 기여를 유추할 수 있다^[23].

$$i(V) = k_1(v) + k_2(v^{1/2}) \quad (2)$$

여기서 $k_1(v)$ 및 $k_2(v^{1/2})$ 는 각각 용량성·삽입 전류를 나타내고 위 식을 다음과 같이 수정하면 얻을 수 있다.

$$i(V)/v^{1/2} = k_1(v^{1/2}) + k_2 \quad (3)$$

여기서 k_1 및 k_2 는 $i(V)/v^{1/2}$ 와 $v^{1/2}$ 사이 플롯의 선형 피팅 기울기와 절편에 해당한다. k_1 및 k_2 의 값을 얻으면, 용량성·삽입 메커니즘을 통한 기여는 각각의 전위에서 쉽게 구별 될 수 있다. 전체 용량에 대한 용량성·확산 제어 기여 비율은 전체 전하 저장의 84.2%를 차지하는 것으로 나타났다. 이러한 용량성 전하의 높은 기여는 넓은 전해질 접촉 영역을 제공하는 1차 구형 입자의 표면상에 형성된 표면 기공의 터보스트래틱 구조에 기인하는 것으로서 용량성 반응을 용이하게 일으킨 것으로 판단된다. 그러므로 낮은 스캔속도에서 얻어진 순환전압전류곡선 결과는 BET 결과에 의해 예측한 바와 같이 표면에 많은 기공 구조의 존재를 입증하고 동시에 표면 기공 구조와 함께 터보스트래틱 구조로 인한 넓은 경로는 공동삽입반응에 중요한 역할을 한다.

한편 합성된 탄소 기반 음극재료의 표면 구조는 우수한 속도성능을 위한 조건을 제공해준다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 속도성능은 Fig. 3-14에 도시하였다. 5 사이클 후에 0.2 C의 전류밀도에서 303 mAh/g의 초기 고용량이 관찰되었다. 한편 충·방전율이 0.2, 0.5, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 및 0.2 C 로 설정 될 때, 각각 300, 260, 240, 230, 216, 209, 200, 191, 187, 183, 180 및 286 mAh/g의 가역용량을 나타내었고, 전류밀도가 감소함에 따라 용량도 완전히 회복되었다. 이러한 결과는 공동삽입반응이 다양한 전류밀도에서 안정적이고 0.2 C의 가역용량이 100 C의 가역용량의 60% 수준으로 매우 훌륭한 출력특성을 나타낸다. 이는 높은 충·방전율에서 조차도 전하이동에 대한 저항이 크지 않음을 의미하고 또한 본 연구에서 SEI 층의 부재에 대한 주장을 더욱 강화 시켜준다.

Fig. 3-15는 합성된 탄소 기반 음극재료의 수명특성을 도시하였다. 이는 이전에 보고된 하드카본 가역용량의 약 1.5 배 정도이며 1,000 사이클 이상 안정된 수명특성을 보여준다^[7].

이상의 전기화학 결과로부터, 넓은 경로를 갖는 터보스트래틱 구조로 내부에 많은 보이드를 포함하고 있는 카본블랙 형태의 합성된 탄소 기반 음극재료가 공동삽입반응을

이용한 소듐이온저장에 있어서 매우 효율적인 구조임을 확인하였다. 따라서 공동삽입반응을 이용하여 소듐이온전지를 제작할 때, 이러한 구조 및 다른 재료와의 조성을 고려하여 설계한다면 상당히 우수한 소듐이온전지용 음극재료를 제조 할 수 있다.



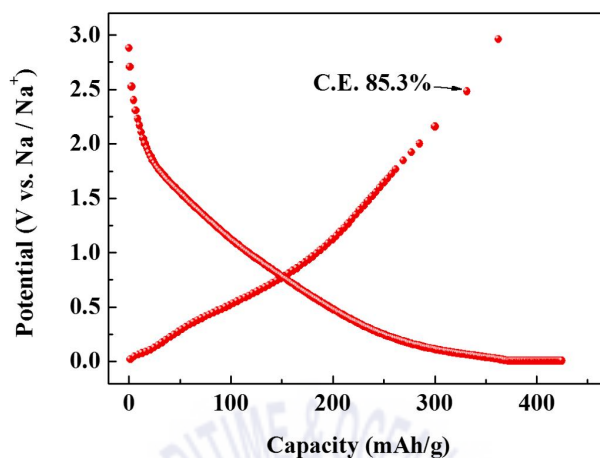


Fig. 3-7 Charge-discharge curves in first cycle

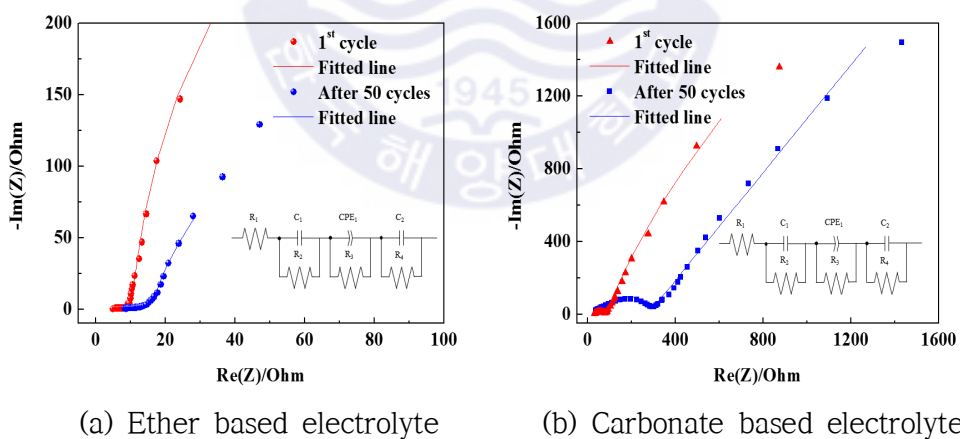


Fig. 3-8 Nyquist plots after several cycles

Table 3-1 The fitting values for the elements of 1st cycle and after 50 cycles in ether based electrolyte

	$R_1(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_2(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_3(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_4(\Omega \text{ cm}^{-2})$
1 st cycle	4.364	8.714×10^{-1}	22.29	2,063
After 50 cycles	8.488	1.7	10.65	542.2

Table 3-2 The fitting values for the elements of 1st cycle and after 50 cycles in carbonate based electrolyte

	$R_1(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_2(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_3(\Omega \text{ cm}^{-2})$	$R_4(\Omega \text{ cm}^{-2})$
1 st cycle	24.7	55.45	66.45	2,672
After 50 cycles	165	241	332.7	3,285

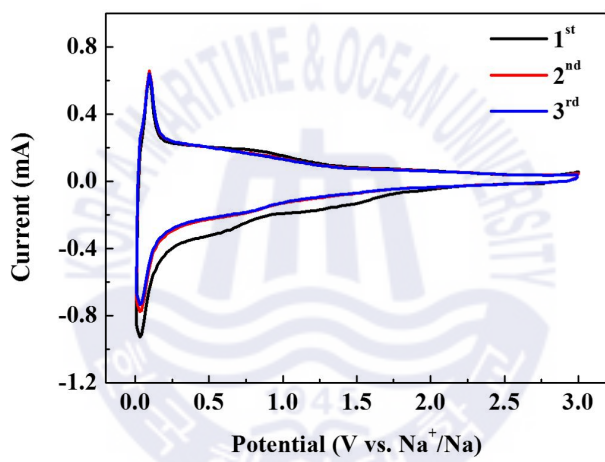


Fig. 3-9 CV curve at scan rate of 0.2 mV/s

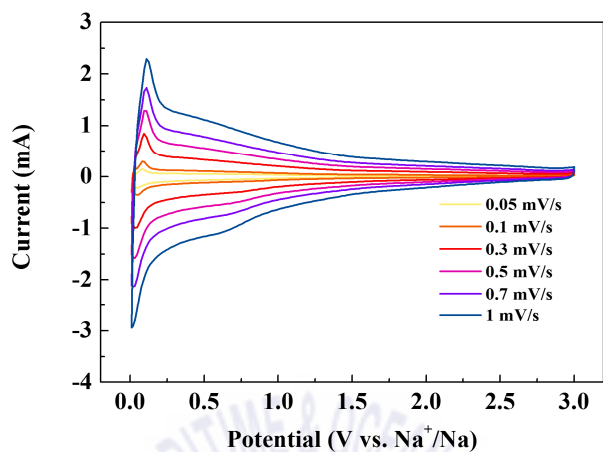


Fig. 3-10 CV curves at scan rates between 0.05-1 mV/s

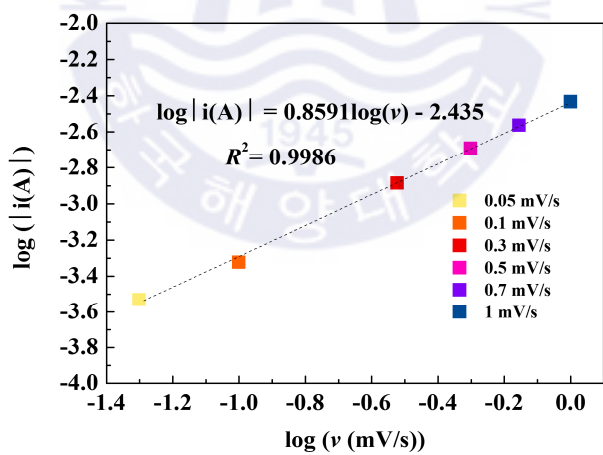


Fig. 3-11 Value determination of cathodic peak currents

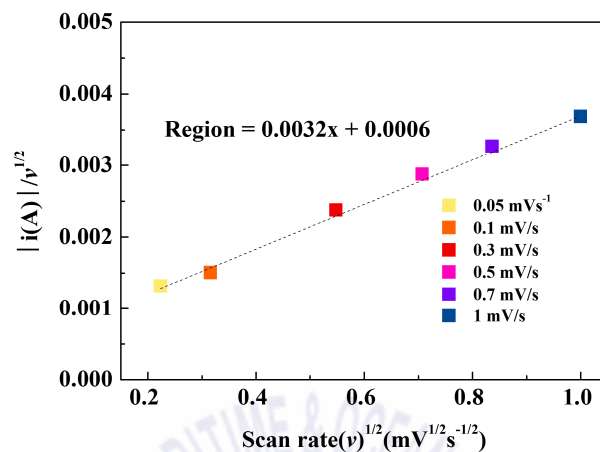


Fig. 3-12 Cathodic peak current dependence on scan rate

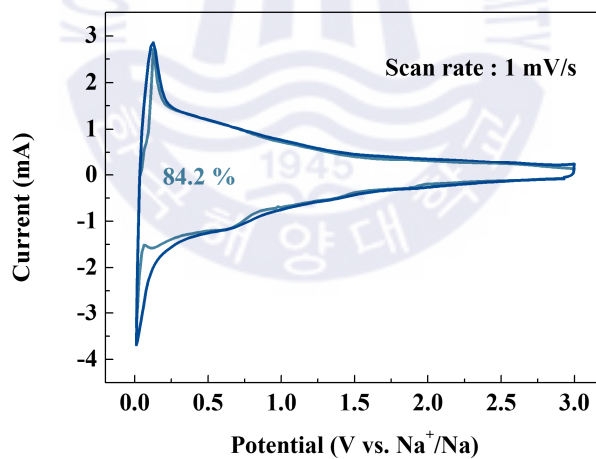


Fig. 3-13 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s

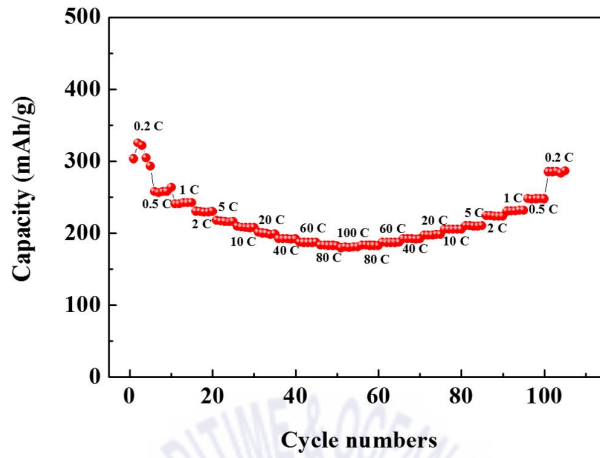


Fig. 3-14 Rate capability

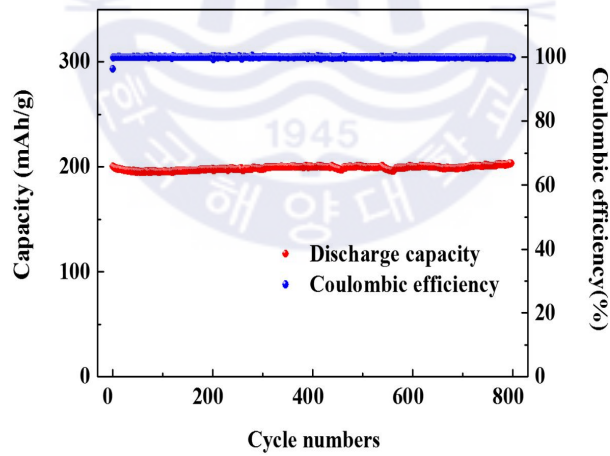
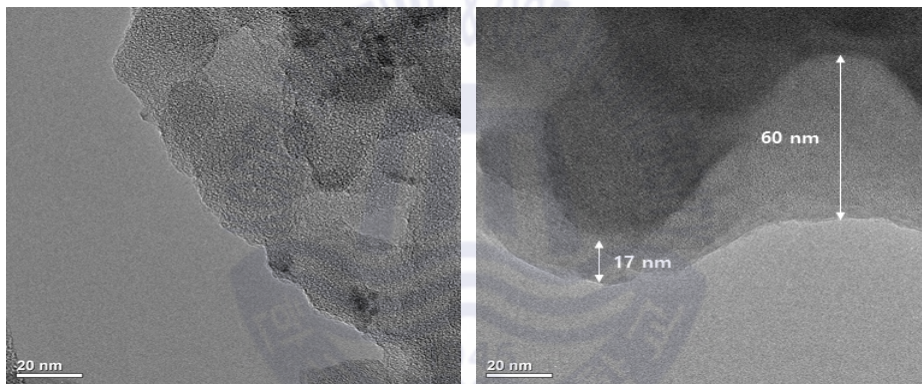


Fig. 3-15 Cycling performance at a current density of 350 mA/g

3.3.3 TEM을 이용한 SEI 층 분석

마지막으로 합성된 탄소 기반 음극재료 전극 표면에 SEI 층 부재를 확인하기 위하여 50 사이클 충·방전 진행한 후, 전극을 채취하여 TEM으로 관찰하였다. 또한 카보네이트 계열의 전해질을 사용하여 50 사이클 충/방전이 진행된 전극 역시 채취하여 비교하였고, Fig 3-16에 나타내었다. 에테르 계열의 전해질을 사용한 경우, 전기화학 분석에서 예측한 대로 어떠한 SEI 층도 관찰되지 않았다. 반면, 카보네이트 계열의 전해질을 사용한 경우에 최소 17 nm에서 최대 60 nm 정도의 두꺼운 SEI 층이 표면에 형성되었다.





(a) Ether based electrolyte (b) Carbonate based electrolyte

Fig. 3-16 TEM image of SEI layer

3.4 결론

용액 중 플라즈마 공정을 사용하여 터브스트래틱 구조의 카본블랙 형태인 탄소 기반 음극재료를 성공적으로 합성하였다. 약 20~30 nm의 크기를 갖는 구형의 1차 입자는 서로 상이한 방향으로 얹혀 1 μm 이상으로 응집되어 있고 약 330 m^2/g 의 비표면적을 갖는다. 나노재료임에도 불구하고 85 % 이상의 첫 사이클 쿨롱효율을 달성했으며 다양한 전기화학분석 및 TEM 이미지를 통해 SEI 층이 없음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 공동삼입반응을 이용하여 소듐저장 용량을 향상시킬 수 있는 효율적인 구조를 확인하였다. 따라서 이러한 탄소재료를 기반으로 다른 원소와 복합재료를 설계함으로써 우수한 소듐저장 탄소재료가 개발 될 것으로 기대된다.



참고 문헌

1. Balogun, M.-S. et al., 2016. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes, *Carbon*, 98, pp.162-178.
2. Wang, Z., Selbach, S.M. & Grande, T., 2014. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite, *Rsc Advances*, 4, pp.4069-4079.
3. Nobuhara, K. et al., 2013. First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds, *Journal of Power Sources*, 243, pp.585-587.
4. Yoon, G., Kim, H., Park, I. & Kang, K., 2017. Conditions for reversible Na intercalation in graphite: theoretical studies on the interplay among guest ions, solvent, and graphite host, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1601519.
5. Moriwake, H., Kuwabara, A., Fisher, C.A. & Ikuhara, Y., 2017. Why is sodium-intercalated graphite unstable?, *RSC Advances*, 7, pp.36550-36554.
6. Liu, Y., Merinov, B.V. & Goddard, W.A., 2016. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, pp.3735-3739.
7. Kim, H. et al., 2015. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems, *Advanced Functional Materials*, 25, pp.534-541.
8. Xiao, W. et al., 2017. Utilizing the full capacity of carbon black as anode for Na-ion batteries via solvent co-intercalation, *Nano Research*, 10, pp.4378-4387.
9. Jache, B. & Adelhelm, P., 2014. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-Intercalation phenomena, *Angewandte Chemie*, 126, pp.10333-10337.
10. Goktas, M. et al., 2018. Graphite as cointercalation electrode for sodium-ion batteries: electrode dynamics and the missing solid electrolyte interphase (SEI), *Advanced Energy Materials*, pp.1702724.
11. Maibach, J. et al., 2017. Surface layer evolution on graphite during electrochemical sodium-tetraglyme co-intercalation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, pp.12373-12381.
12. Jache, B., Binder, J.O., Abe, T. & Adelhelm, P., 2016. A comparative study on the impact of different glymes and their derivatives as electrolyte solvents for graphite co-intercalation electrodes in lithium-ion and sodium-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, pp.14299-14316.
13. Kang, J., Li, O.L. & Saito, N., 2013. Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process, *Carbon*, 60, pp.292-298.
14. Kang, J., Li, O.L. & Saito, N., 2013. A simple synthesis method for nano-metal catalyst supported on mesoporous carbon: the solution plasma process, *Nanoscale*, 5, pp.6874-6882.
15. Kang, J., Li, O.L. & Saito, N., 2014. Hierarchical meso-macro structure porous

- carbon black as electrode materials in Li-air battery, *Journal of Power Sources*, 261, pp.156-161.
16. Morishita, T. et al., 2016. Fastest formation routes of nanocarbons in solution plasma processes, *Scientific Reports*, 6, pp.36880.
 17. Jian, Z. et al., 2017. Insights on the mechanism of Na-ion storage in soft carbon anode, *Chemistry of Materials*, 29, pp.2314-2320.
 18. Duay, J. et al., 2013. Self-limiting electrodeposition of hierarchical MnO₂ and M(OH)₂/MnO₂ nanofibril/nanowires: mechanism and supercapacitor properties *Acc Nano*, 7, pp.1200-1214.
 19. Sathiya, M. et al., 2011. V₂O₅-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage, *Journal of the American Chemical Society*, 133, pp.16291-16299.
 20. Yin, H. et al., 2013. Influence of morphologies and pseudocapacitive contributions for charge storage in V₂O₅ micro/nano-structures, *Electrochimica Acta*, 111, pp.762-770.
 21. Wei, Q. et al., 2018. Sodium ion capacitor using pseudocapacitive layered ferric vanadate nanosheets cathode, *iScience*, 6, pp.212-221.
 22. Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S.H. & Dunn, B., 2010. Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors, *Nature Materials*, 9, pp.146.
 23. Wang, J., Polleux, J., Lim, J. & Dunn, B., 2007. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, pp.14925-14931.

제4장 합성된 탄소 기반 음극재료의 소듐저장 용량의 극대화 방법

4.1 서론

현재까지 훌륭한 에너지 저장장치로 활용되고 있는 리튬이온전지는 최근 가격 상승 및 친환경 이슈 등과 미래의 에너지저장장치로써 한계점이 조금씩 드러나고 있다. 이는 리튬이온전지의 주요 원재료인 리튬과 코발트가 지구상의 극소수 국가에 편재되어 있어서 수급이 어렵고, 급증하는 수요로 인해 점점 높은 가격이 형성되고 있을 뿐만 아니라, 이들의 채굴과정에서 발생하는 환경오염으로 인하여 리튬이온전지를 친환경적인 대용량 에너지 저장장치로 활용하기에는 한계가 있기 때문이다^[1,2]. 따라서 이를 대체할 친환경적 대용량 에너지저장장치의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있으며, 이러한 요구를 충족시키기 위하여 다양한 대체 에너지저장장치가 연구되고 있으며, 이 중, 소듐이온전지의 경우 소듐전구체가 매장량이 전 세계적으로 고르고 풍부하여 리튬이온전지보다 생산 비용이 저렴하고 리튬이온전지의 화학적 특성과 유사한 화학적 특성을 나타내기 때문에 소듐이온전지는 대체 에너지 저장장치로서 최상의 후보로 간주된다^[3]. 하지만 저렴한 소듐전구체 물질에도 불구하고 리튬이온전지에 비해 소듐이온전지의 가격을 낮추는 것은 쉽지 않다는 점을 강조해야한다. 이는 소듐이온전지가 리튬이온전지보다 낮은 에너지밀도를 가지므로, 에너지밀도 제한이 비용 절감을 상쇄하기 때문에 소듐이온전지의 에너지 당 비용을 쉽게 줄일 수 없기 때문이다. 따라서 소듐이온전지는 동일한 에너지밀도를 제공한다고 가정할 때 리튬이온전지보다 총 비용이 약 10% 저렴할 수 있으며 따라서 에너지단위 당 비용을 줄이기 위해 소듐이온전지를 위한 높은 에너지밀도를 갖는 전극재료를 개발하는 것이 중요하다^[4]. 오늘날 이용 가능한 많은 전극재료 중, 탄소재료는 저비용 및 간단한 가공으로 인해 전지 전극재료로 널리 사용되고 있다. 이 중 흑연의 경우 풍부한 매장량, 우수한 전기전도성, 낮은 평균전위, 우수한 수명특성으로 인해 리튬이온전지에서 가장 널리 사용되는 음극재료이다. 하지

만 흑연에 삽입 할 수 있는 소듐금속의 양은 매우 적다. 이는 소듐이 리튬보다 이온반경이 크고 무거울 뿐만 아니라 소듐-흑연 화합물이 다른 알칼리 흑연 삽입 화합물보다 열역학적으로 불안정하기 때문이다^[5,6].

흑연의 불충분한 소듐저장 용량을 극복하기 위해, 흑연을 대체 할 수 있는 다양한 음극재료가 광범위하게 연구되고 있다. 이는 주로 탄소재료와 탄소-금속 복합재료로 분류된다. 탄소재료는 1차원 탄소재료(탄소나노섬유 및 탄소나노튜브), 2차원 탄소재료(탄소나노플레이트, 헤테로원소 도핑 그래핀) 및 3차원 탄소재료(다공성 탄소나노 구조체)로 구분된다^[7-9]. 이러한 재료는 넓은 층간 간격과 불규칙한 구조로 인해 소듐이온전지를 위한 음극재료로서 유망한 것으로 보고되었다^[10]. 그러나 구조가 순수 탄소만으로 구성될 경우 여전히 성능은 낮으며, 이에 대부분 헤테로 원소를 도핑함으로써 성능 향상을 도모하고 있다^[11-18]. 이는 원재료의 상승 및 다단계 공정으로 인한 비용 증가 및 낮은 생산성을 탄소재료의 실질적 실용화에 허들로 작용하고 있다. 또한 나노재료로 인한 매우 낮은 쿨롱효율은 실용화에 가장 큰 장애가 되고 있습니다. 탄소-금속 복합재료는 크게 탄소-금속 합금, 탄소-금속 산화물, 황화물 및 인화물(SnO_2 , Sb_2O_3 , CuO , MoS_3 , Cu_3P , NiP_3 및 Sn_4P_3)의 형태로 연구되고 있다^[19,20]. 하지만 이들 재료는 합금반응이나 변형반응의 메커니즘을 기반으로 하므로, 전기 및 이온전도도가 낮을 뿐만 아니라 전기화학반응 동안 거대한 체적팽창이 일어나 사이클 안정성이 좋지 않고, 필연적으로 발생하는 비가역 반응으로 인하여 쿨롱효율이 낮고 히스테리시스가 큰 단점이다.

최근 우리는 용액 중 플라즈마 공정을 사용하여 소듐이온전지용 터보스트래틱 구조의 카본블랙 형태인 탄소 기반 음극재료를 성공적으로 합성하였고, 에테르 계열의 전해질을 통한 공동삽입반응으로 합성된 탄소 기반 음극재료의 구조적 특성을 최대한 활용하였다^[21]. 결과적으로 비표면적이 큰 나노재료임에도 불구하고 첫 사이클 쿨롱효율을 대폭 향상시키는 물론, 안정적 수명특성 및 가역용량을 크게 늘릴 수 있었다.

본 연구에서는 이러한 탄소재료 내부에 소듐 도핑을 시도하였고 이를 통해, 앞선 연구에서 나타난 탄소 기반 음극재료의 우수한 성능과 더불어 탄소 기반

음극재료의 용량 한계를 돌파하고자 하였다. 도핑된 소듐은 크게 두 가지 역할을 한다. 첫 번째로, 탄소 기반 음극재료 내부에 도핑된 소듐 원자는 전지의 방전 과정에서 탄소 기반 음극재료로부터 방출되어 쿨롱효율을 보상한다. 일반적으로 전극재료의 쿨롱효율은 100%를 초과할 수 없다. 하지만 본 연구에서는 내부의 도핑된 소듐의 보상효과로 인하여 사이클링 기간 동안 100%를 초과했다. 이는 전지 역사상 최초의 현상이다. 따라서 이러한 방법으로 쿨롱효율 증대를 유도했다. 이러한 메커니즘이 정상 작동하기 위해서는 도핑된 소듐이 원활히 방출되어야 한다. 따라서 에테르 계열의 전해질을 사용하여 탄소 내부 층 사이의 틈을 넓힘과 동시에 도핑된 소듐을 탄소에 삽입된 용매와 함께 용매화하여 도핑된 소듐이 세척과정을 통해 쉽게 방출될 수 있도록 했다. 현재까지 에테르 계열의 전해질은 공동삽입반응을 통한 용량 증대에만 사용되어 왔으며 그 효과는 제한적이었다. 그러나 본 연구에서는 용량 증대뿐만 아니라 도핑된 소듐을 용매화함으로써 탈소듐화를 통한 쿨롱효율을 보상하기 위해 사용하였으며, 그 역할을 확장시켰다. 또한 도핑된 소듐은 또 다른 중요한 역할은 구체적으로, 소듐이 존재하는 공간은 탈소듐화 되어 탄소 내부에 새로운 공간을 만들어 낸다. 탈소듐화를 통한 새로운 공간이 생성되면 다음 충전 과정에서 탄소 내에 저장될 수 있는 소듐의 양이 증가한다. 결과적으로 충·방전 과정 동안 도핑된 소듐 원자가 모두 방출될 때까지 과정이 반복됨에 따라 용량이 증가하는 흥미로운 현상이 발생한다. 일반적으로 재료는 충·방전을 거듭할수록 가역용량이 감소하지만 본 연구에서는 쿨롱효율 증가와 더불어 가역용량도 증가했다. 즉 헤테로 원소 및 금속 원소의 도움 없이 소듐 도핑에 의한 재료 설계를 통해 순수 탄소만을 사용하여 가역용량 및 쿨롱효율을 높일 수 있었다. 또한 이전 연구와 동일하게 첫 사이클에 대한 쿨롱효율이 85% 이상 달성할 수 있었다. 본 연구에서도 소듐이온전지에 있어서 공동삽입반응을 활용할 경우 재료 표면 구조에 따라 SEI 층이 형성되지 않을 수 있음을 추론했다. 일련의 결과를 통해 소듐이온전지재료 설계에 유용한 지침을 제시할 것으로 사료된다.

4.2 실험 방법

4.2.1 소듐이 도핑된 탄소 기반 음극재료의 합성

소듐은 리튬보다도 활성이 커서 다른 원소와 쉽게 반응을 일으키므로 다루기가 매우 어렵다. 따라서 소듐을 순수한 금속 원자 상태로 탄소재료 내부에 도핑 시키는 것은 상당히 어렵다. 더욱이 이러한 과정을 단일 과정으로 진행하는 것은 더욱 어려운 공정이다. 하지만 이러한 목적은 용액 중 플라즈마 공정을 활용하면 쉽게 도달할 수 있다. 용액 중에서 플라즈마를 방전시키기 위한 전극으로는 1.0 mm의 샤프심 전극을 사용하였고, 플라즈마 방전 시 에너지를 전극 끝에 집중시키기 위하여 전극을 세라믹 튜브로 감싼 후, 약 1 mm 정도만 세라믹 튜브로 노출시켰다. 이 때, 비커 내부의 용액이 밖으로 새어 나가지 않도록 하고 전극을 고정시키기 위하여 세라믹 튜브를 관통시킨 실리콘 스토퍼로 밀봉하였다. 소듐을 도핑시키기 위한 전구체로서 소듐벤조에이트(sodium benzoate)를 사용하였고, 베이스 용액 및 탄소전구체로는 자일렌(xylene)을 사용하였다. 한편, 소듐벤조에이트가 자일렌에 용해되지 않기 때문에, 크라운에테르(Crown ether)를 사용하여 소듐 전구체를 용해시켰다. 최대한 많은 양의 소듐전구체를 용해시키기 위해 크라운에테르의 비율을 조절 하였으며 자일렌, 크라운에테르 및 소듐벤조에이트는 각각 100 mL, 13 g 및 0.0058 g이 사용되었다. 용액 중 플라즈마 공정을 위해 Kurita사의 바이폴라 직류 펄스 전원 장치를 사용하여 방전시켰다. 방전은 실온 및 대기압 환경의 흡후드 내에서 마그네틱 교반 중에 실시하였고, 플라즈마 발생을 위한 인가전압, 주파수 및 펄스폭은 각각 2.0 kV, 100 kHz 및 1.0 μ s로 제어 되었다.

합성된 탄소 기반 음극재료는 여과지를 통해 여과시킨 다음 오븐 내 90 $^{\circ}$ C 및 대기압 환경에서 6 시간 건조시켰다. 탄화수소전구체로부터 합성된 탄소 기반 음극재료는 내부에 많은 수소 성분을 포함하고 있기 때문에 전극재료의 전기화학성능에 영향을 주게 된다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 전기전도성 향상 및 탄소 내부에 존재하는 수소를 제거하기 위해 SH SCIENTIFIC사의

FU-50TG 전기로를 사용하여 질소 분위기의 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리를 실시하였다. 열처리 온도상승률은 FU-50TG 전기로의 매뉴얼 권장 온도상승률에 따라서 10 ℃/min으로 설정하였으며 열처리 후 자연 냉각시켰다. Fig. 4-1에 용액 중 플라즈마 공정 및 반응 용액을 도식화하였다.



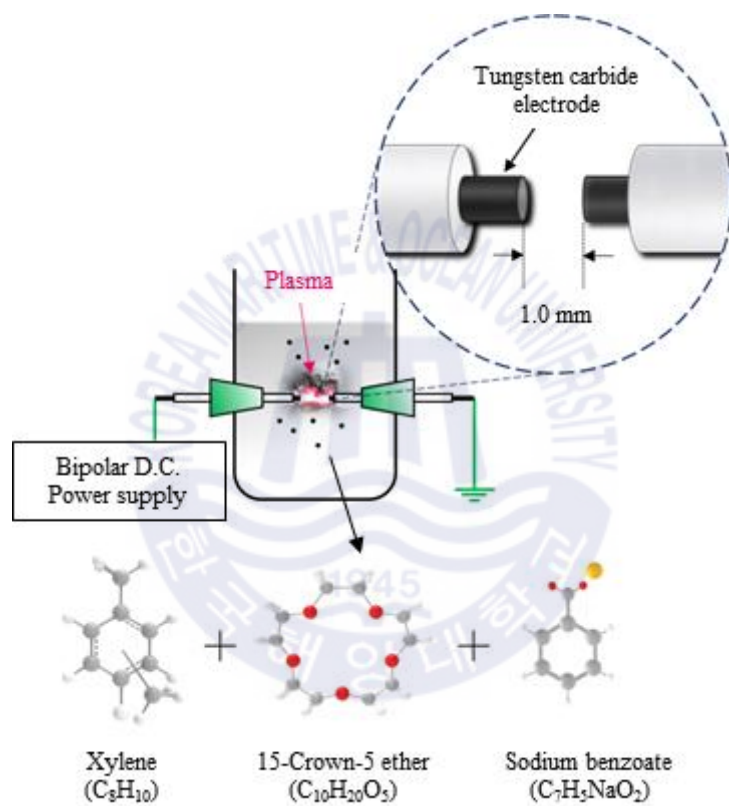


Fig. 4-1 Mechanism and reactor of solution plasma process

4.2.2 전극 준비

합성된 탄소 기반 음극재료는 도전재로 SuperP 및 바인더로 폴리아크릴릭산 (polyacrylic acid)을 7:1:2의 질량 비율로 혼합하였고, 용매인 증류수에 첨가하여 혼합물 슬러리를 제조하였다. 그 후, THINKY사의 AR-100 컨디셔닝 믹서를 사용하여 400-2000 rpm 및 160-800 rpm의 회전속도로 30 분 동안 재차 혼합한 후 2000 rpm에서 10 분 동안 디포밍하여 슬러리를 더욱 균질한 상태로 만들었다. 제조된 슬러리는 HOHSEN사의 MC-30 미니코터를 사용하여 동박 위에 균일하게 코팅하였고, 오븐 내 50 °C에서 12 시간 이상 건조시켜서 용매를 제거 하였다. 건조된 샘플은 동일한 오븐 내에서 1 시간 이상 진공 처리하여 잔류기포 및 수분을 제거하였으며, 진공 처리가 끝난 샘플은 Wellcos사의 WCRP-1015G 롤프레스를 이용하여 35 μm 의 두께로 압착한 후에 펀칭하였다. 제작된 코인에 포함되어 있는 순수 활물질의 면적 당 질량은 1.6 mg/cm^2 이었다. 전기화학적 성능을 평가하기 위해 CR2032형의 셀에 전해질을 첨가 후, 상대전극으로 소듐금속을 사용하여 아르곤 가스가 채워진 글로브 박스 내에서 조립되었다. 전해질은 1 M의 NaPF_6 를 디에틸렌글리콜디메틸에테르(Diethylene glycol dimethyl ether)에 용해시켜 제조된 전해질을 사용하였고 분리막은 WHATMAN사의 GF/B 유리 섬유 분리막을 사용하였다.

4.2.1 소듐이 도핑된 탄소 기반 음극재료의 특성 분석

탄소 기반 음극재료의 모폴로지는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 통해 관찰하였으며, 각각 TESCAN 사의 MIRA-3 및 FEI 사의 TALOS F200X를 사용하였다. TEM의 경우 샘플은 톨루엔(toluene)에 미량 첨가하여 초음파 분산을 실시하여 6 nm의 비정질 탄소 층으로 코팅된 구리 그리드에 적하 후, 충분히 건조시켜 준비하였으며, 분석 시에 사용된 가속전압은 200 kV로 설정하였다. 또한 합성된 탄소재료의 소듐원자 분포를 조사하기 위해 에너지분산형분광분석법(energy dispersive spectrometer, EDS) 및 비행시간형 이차이온질량분석법

(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS)을 통해 분석을 실시하였으며 비행 시간형 이차이온질량분석법은 Münster 사의 ION-TOF를 사용하여 이미지 맵핑 결과를 얻었다.

또한 표면 화학 조성을 조사하기 위해 Thermo Fisher Scientific 사의 K-ALPHA+XPS system을 사용하였다. X-선 광전자분석법(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)은 단색 Al K α ($h\nu = 1,486.6$ eV)를 이용하여 수행되었다. 표면분석의 경우, $400 \times 400 \mu\text{m}$ 영역에서 분석기 및 샘플 표면 사이의 각도는 90° 로 하여 Cls, Ols 및 Nals의 원소정보를 수집하였고 깊이에 따른 분석의 경우, 분석기 및 샘플 표면 사이의 각도는 45° 로 하여, 3 kV, 1 μA 에서 아르곤 가스 이온소스를 사용하여 $1.5 \times 3 \text{ mm}$ 영역에서 수행되었다.

탄소재료 내부 Na의 상태를 조사하기 위해 핵자기공명분광법(nuclear magnetic resonance, NMR)을 실시하였다. ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker 사의 AVANCE III HD spectrometer를 이용하여 400 MHz에서 수행되었고, ^{23}Na NMR 스펙트럼은 Agilent Technologies 사의 unityNOVA를 이용하여 600 MHz에서 수행되었다. Table 4-1 및 2에 자세한 분석조건을 나타내었다.

Table 4-1 Measurement conditions of ^{13}C CPMAS NMR

^{13}C CPMAS NMR	
Instrument	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 9.4 Tesla (400 MHz for ^1H) wide-bore magnet, AVANCE III HD spectrometer(Bruker, Germany) ▪ 4.0 mm CPMAS double-resonance probe using zirconia rotor (outer diameter : 4.0 mm) ▪ Operating software : Topspin, version 3.2 ver
Measurement conditions	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Larmor frequency for ^{13}C : 100.6 MHz ▪ Spectral width : 350 ppm ▪ MAS spin rate : 10 KHz ▪ Pulse sequence : CPMAS ▪ ^1H 90° for cross polarization (CP) : 2.4 μs ▪ Repetition delay time : 0.4 s ▪ Scan number : 1024 ▪ Chemical shift reference : Tetramethylsilane 0 ppm ▪ Temperature : Room temperature

Table 4-2 Measurement conditions of ^{23}Na MAS NMR

^{23}Na MAS NMR	
Instrument	<ul style="list-style-type: none">▪ 14.1 Tesla (600 MHz for ^1H) wide-bore magnet, Unity^{unity}INOVA spectrometer (Agilent Technologies)▪ 2.5 mm CPMAS double-resonance probe using zirconia rotor (outer diameter : 2.5 mm)▪ Operating software : VnmrJ 1.1 ver
Measurement conditions	<ul style="list-style-type: none">▪ Larmor frequency for ^{23}Na : 158.705 MHz▪ Spectral width : 500 ppm▪ MAS spin rate : 24 KHz▪ Pulse sequence : one pulse▪ 60° Pulse length : 1.8 μs▪ Repetition delay time : 20 s▪ Scan number : 1200▪ Chemical shift reference : 1 M NaCl acq. 0 ppm▪ Temperature : Room temperature

4.2.2 전기화학적 특성 분석

다양한 전기화학적 특성 분석은 Biologic사의 BCS-805 배터리 테스트 시스템을 이용하여 수행되었다. 산화·환원 반응을 조사하기 위해 0.2 mV/s의 주사속도로 0.01-3.00 V(vs. Na / Na⁺)의 전압 범위에서 순환전압전류법이 수행되었으며, 전지 내부의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 조사하기 위해 0.01-10³ Hz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법이 수행되었다. 또한 합성된 탄소 기반 음극재료의 출력 및 수명특성을 조사하기 위해 충·방전 테스트가 수행되었고 0.01-3.00 V(vs. Na / Na⁺)의 전압 범위에서 충·방전율은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 10 C로 설정하였다.(1.0 C=35 mA/g)이다. 충·방전은 0.2 C 및 0.5 C에서 각각 2 사이클, 1.0 C 및 2.0 C에서 각각 3 사이클 동안 실시한 후에 10 C에서 사이클을 지속적으로 반복하였다.



4.3 결과 및 고찰

4.3.1 모폴로지 및 성분 분석

Fig. 4-2~4는 용액 중에서 성공적으로 합성된 탄소 기반 음극재료의 모폴로지를 나타내었다. Fig. 4-2는 SEM 이미지를 나타낸다. 이미지는 20~30 nm 정도의 크기로 1차 구형 입자가 형성된 후 서로 무작위로 결합되어 1~2 μm 정도의 포도송이 응집체와 같은 구조로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4-3 및 Fig. 4-4는 각각 EDS 및 ToF-SIMS 맵핑 이미지를 나타내었다. 이 이미지 관찰 결과 합성된 탄소 기반 음극재료에서 소듐이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.



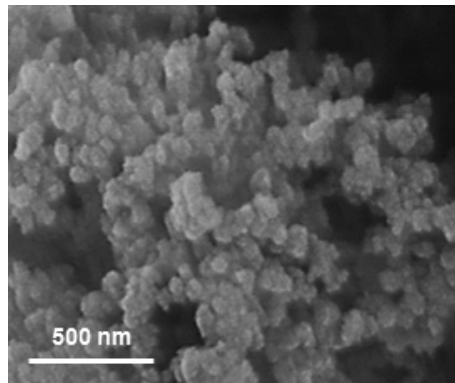
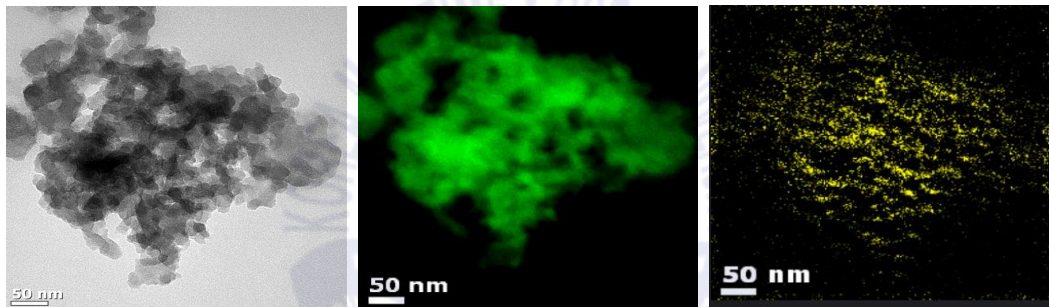


Fig. 4-2 SEM image of the synthesized carbon material

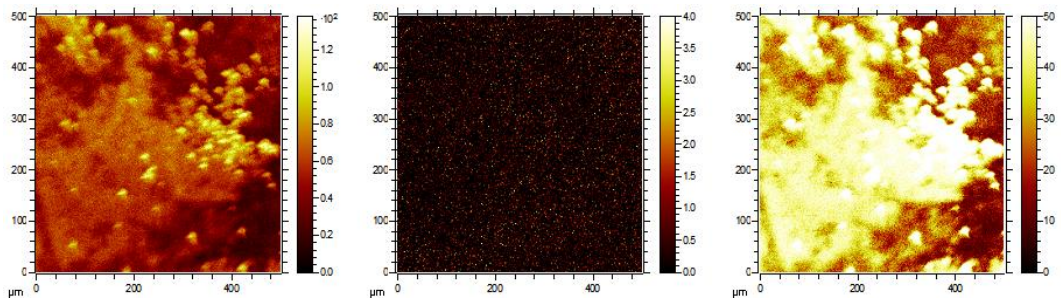


(a) TEM image

(b) Carbon

(c) Sodium

Fig. 4-3 EDS mapping images of the synthesized carbon material



(a) Total

(b) Carbon ion

(c) Sodium ion

Fig. 4-4 ToF-SIMS mapping images of the synthesized carbon material

4.3.2 표면 화학 조성 분석

Fig. 4-5~7에 XPS 표면 분석 결과를 도시하였다. 결합에너지를 정확히 구분하기 위해, 소듐전구체인 소듐벤조에이트 분말을 분석하였고, 추가로 소듐벤조에이트를 크라운에테르에 용해시킨 용액을 자일렌만 이용하여 합성한 탄소 기반 음극재료에 침적 및 건조시켜서 소듐벤조에이트가 크라운에테르에 착물을 형성했을 경우, 이 때의 결합에너지도 조사하였다.

Fig. 4-5는 각각 소듐벤조에이트, 소듐벤조에이트가 크라운에테르에 착물을 형성했을 경우, 소듐벤조에이트가 첨가되어 합성된 탄소 기반 음극재료의 열처리 전/후의 Na1s 스펙트럼을 나타내었다. 소듐은 벤조에이트의 산소와 이온 결합된 상태로 존재하며, 이 때 결합에너지는 1071.6 eV이다. 또한 소듐은 크라운에테르에 착물을 형성하면서 크라운에테르 내의 많은 산소가 소듐에 배위되고, 결합에너지는 1072.6 eV로 증가한다. 한편 열처리가 진행되지 않은 탄소 기반 음극재료의 Na1s 스펙트럼에서 1071.6 eV에서 주 피크 및 1072.6 eV에서 작은 피크가 관찰되는데, 이는 소듐이 크라운에테르와 착물을 형성한 상태로 용해되어 있지만 합성 과정에서 크라운 고리가 개방됨으로써 벤조에이트에 이온결합된 상태로 중합된 것으로 추정된다. 또한 열처리가 진행된 탄소 기반 음극재료의 Na1s 스펙트럼에서 1072.6 eV에서 피크가 증가하고 1071.6 eV에서 피크가 감소된 것을 관찰할 수 있다. 이는 열처리 진행 중에 산소가 제거되므로 산소에 의한 피크 변화가 아니라 소듐이 응집하기 때문에 피크가 증가된 것으로 추정된다. 여기서 열처리 진행 중에 산소가 제거된다는 것은 Cls 및 O1s 피크 변화로부터 추정이 가능하다. Fig. 4-6은 각각 자일렌만을 이용하여 합성한 탄소재료, 자일렌 및 크라운에테르만으로 합성된 탄소재료, 소듐벤조에이트가 크라운에테르에 착물을 형성했을 경우 및 소듐벤조에이트가 첨가되어 합성된 탄소재료의 열처리 후 Cls 스펙트럼을 나타내었다. 자일렌만을 이용하여 합성한 탄소재료와 자일렌 및 크라운에테르만으로 합성된 탄소재료는 C=O에 기인하는 피크는 관찰되지 않았지만 소듐벤조에이트가 첨가된 경우에만 C=O에 기인하는 피크가 관찰된다. 이는 벤조에이트가 중합되었다는 증거가 된다. 또한 합성된

탄소재료의 열처리 전/후 스펙트럼을 비교하면 C-C에 기인하는 피크와 C-O에 기인하는 피크의 상대비가 변한 것을 관찰할 수 있다. 이를 통해 산소 중 일부가 제거되면서 C-C 결합이 증가한 것으로 추정된다. 이는 O1s 스펙트럼을 통해서도 관찰할 수 있다. Fig. 4-7은 각각 자일렌만을 이용하여 합성한 탄소재료, 자일렌과 크라운에테르만으로 합성된 탄소재료, 소듐벤조에이트가 크라운에테르에 착물을 형성했을 경우 및 소듐벤조에이트가 첨가되어 합성된 탄소재료의 열처리 후의 O1s 스펙트럼을 나타내었다. O1s 스펙트럼에서도 벤조에이트가 첨가 되지 않을 경우 C=O에 기인하는 피크가 관찰되지 않고, 소듐벤조에이트가 크라운에테르에 착물을 형성했을 경우와 소듐벤조에이트가 첨가되어 합성된 탄소재료의 열처리 후 스펙트럼을 비교하면 C-O에 기인하는 피크와 C=O에 기인하는 피크의 상대비가 변한 것을 관찰할 수 있다. 이는 산소가 제거됨에 따라 C-O에 기인하는 피크 감소에 의한 C=O에 기인하는 피크가 증가 한 것으로 추정된다.



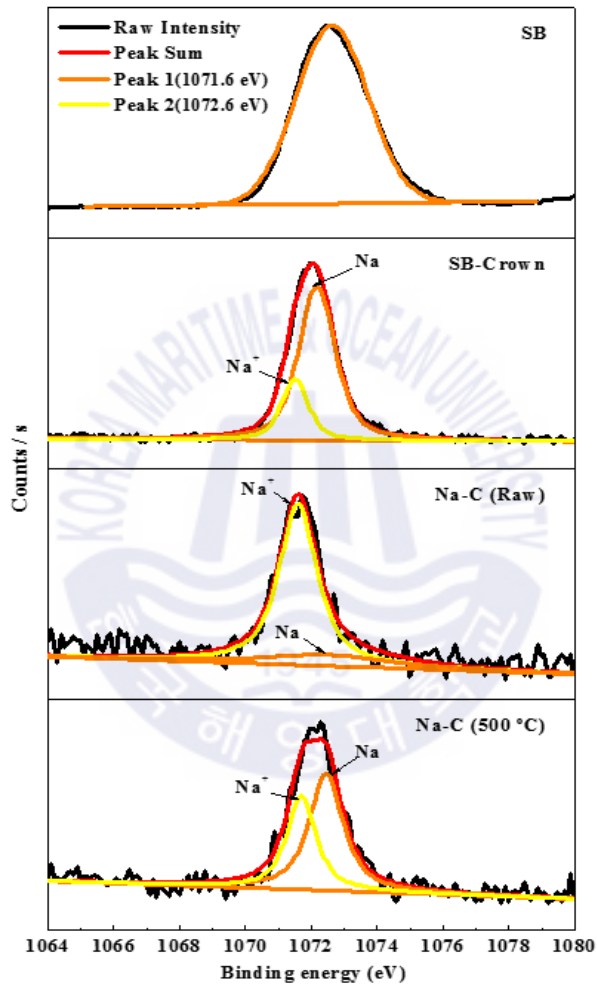


Fig. 4-5 XPS survey and high-resolution spectra of NaIs

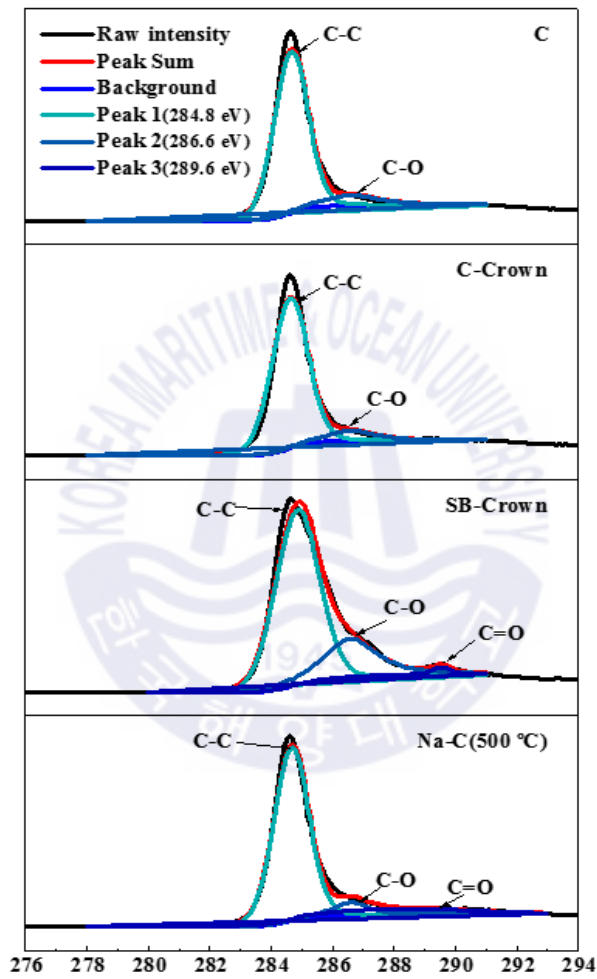


Fig. 4-6 XPS survey and high-resolution spectra of Cls

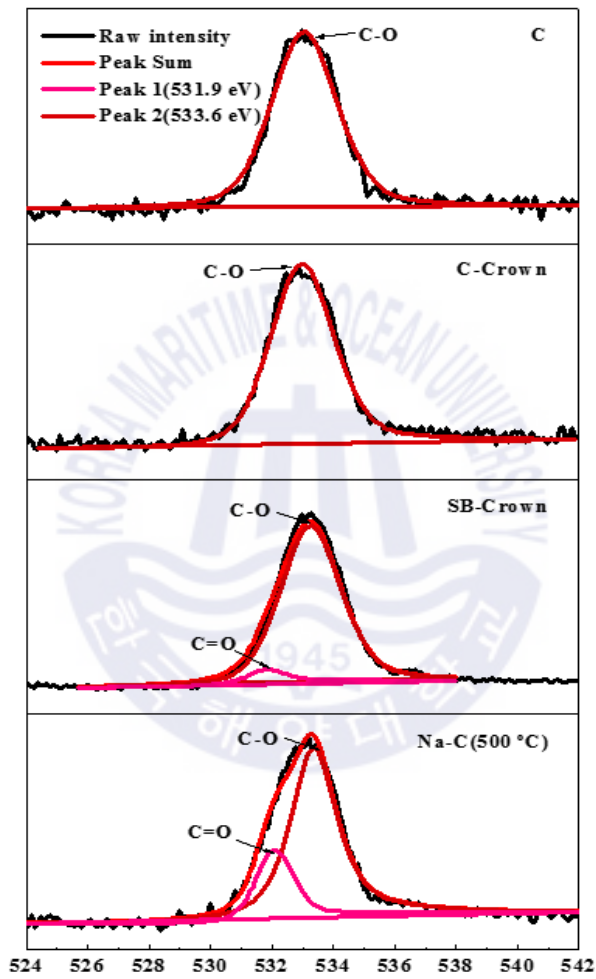


Fig. 4-7 XPS survey and high-resolution spectra of O1s

4.3.3 구성 물질 상태 및 내부 구조 분석

합성된 탄소 기반 음극재료 내의 소듐 원자 상태에 대한 더 많은 정보를 얻기 위해 NMR 분석을 실시하였고, Fig. 4-8~12에 나타내었다. Fig. 4-8은 열처리 온도가 상이한 합성된 탄소 기반 음극재료에 대한 ^{13}C - ^1H CPMAS NMR 스펙트럼을 나타내었다. ^{13}C - ^1H CPMAS NMR 스펙트럼은 탄소가 수소와 결합되어 있을 때 신호를 얻을 수 있으며 수소가 있는 유기화합물들의 작용기 존재 유무와 탄소 상태에 대한 정보를 줌으로써 흑연과 유사한 시트 구조의 변환 과정을 직관적으로 관찰 할 수 있다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 열처리 전 시료의 71 ppm에서 나타나는 탄소 피크는 R-C-O- 결합으로써 벤조에이트와 크라운에테르의 구조에 기인 것으로 추정된다. 매우 좁은 피크로부터 탄소는 상대적으로 빠르게 움직이는 작은 분자로서 존재함을 유추할 수 있다. 또한 100~160 ppm 사이에 넓은 탄소 피크는 흑연의 sp^2 그룹으로 주로 방향족 그룹의 말단기 sp^2 그룹의 수소에서 유도된 피크이며, 많은 흑연 시트가 말단기 짧은 시트로써 상당히 존재함을 의미한다. 넓은 피크 형태는 다소 제한된 운동성을 가지며 다양한 크기들의 분포에 기인한다. 300 °C로 열처리한 시료에서는 71 ppm의 R-C-C- 그룹의 피크는 대부분 사라지나 sp^2 그룹의 신호는 관찰된다. 500 °C로 열처리한 시료에서는 말단기의 sp^2 그룹 신호는 관찰되지 않는다. 이는 500 °C로 열처리하면 말단기의 짧은 흑연 시트가 거의 없어져서 대부분의 탄소들이 흑연과 유사한 시트 구조로 변환된다는 것을 의미한다.

Fig. 4-9는 열처리 온도가 상이한 합성된 탄소 기반 음극재료에 대한 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼을 나타내었다. 열처리 전 시료의 경우 약 -8 ppm 중심으로 +10~-30 ppm의 범위에서 1 개의 피크가 관찰되었고 300 °C 및 500 °C에서 열처리된 시료들에서는 7 ppm의 좁은 피크와 약 -10 ppm에서 넓은 피크로 각각 2 개의 피크가 관찰되었다. Fig. 4-10는 디컨볼루션시뮬레이션(deconvolution simulation) 결과를 나타내었다. 이는 열처리 전 시료의 ^{23}Na NMR 스펙트럼에 나타나는 피크가 두 개의 성분을 가지고 있음을 보여준다. 약 -8 ppm의 화학시프트를 가지는 상대적으로 좁은(HWHH : 3 ppm) 피크 P1과 +10~-30 ppm의 넓은

(HWHH : 11 ppm) 피크 P2이다. P1은 $-R-C-O^- \cdots Na^+$ 형태로써 비교적 움직임이 자유로운 상태로 흑연 표면에 무작위로 존재하는 소듐이온 혹은 소듐화합물로부터 얻어지는 신호로 추정된다. 이러한 해석은 ^{13}C CPMAS NMR 스펙트럼에서 R-C-O- 결합에 기인하는 피크의 존재로 뒷받침된다. +10~30 ppm 범위의 P2는 흑연(혹은 그래핀) 채널(시트 층 사이) 내에 존재하는 소듐이다^[22]. 한편, 300 °C 로 열처리 하였을 때, 열처리 전의 P1은 사라지고, 7 ppm의 날카로운(HWHH : 0.6 ppm) 피크 P3가 관찰되었다. P2는 남아있으며 폭이 약간 넓어졌다. 또한 Table 4-3은 P1의 상대함량비율 및 새로 생긴 P3의 상대함량비율을 나타내었으며 거의 동일하다. 열처리 전 시료를 300 °C 이상에서 열처리를 하면 R-C-O-Na 화합물은 Na^+ 과 sp^2 탄소 혹은 일산화/이산화탄소로 분해된다. ^{13}C CPMAS NMR 스펙트럼에서 열처리 전 시료의 R-C-O- 결합에 기인하는 피크가 열처리와 함께 사라지는 것은 이런 해석을 뒷받침하고 Fig. 4-12에서 sp^2 그룹 신호가 면적이 소폭 증가한 것 또한 언급된 해석을 반영하고 있다. 시료가 열처리 될 때, 탄소는 재배치되어 추가적인 보이드를 형성하는 것으로 추정된다. 그리고 이런 보이드 속에 소듐이온들이 자리하게 된다. Fig. 4-10에 열처리를 통해 나타난 P3은 이 보이드의 존재하는 소듐이온으로 추정된다^[22]. P3의 매우 좁은 폭은 소듐이온이 상당히 자유로운 움직임을 가지고 있다고 추정되고 또한 열처리 전 시료의 P1과 300 °C 로 열처리 된 시료의 P1과 P3가 동일한 상대함량 비율을 가지는 것으로부터 주로 분해를 통해 생성된 소듐이온이 보이드에 위치한다는 것으로 추정된다. 500 °C 로 열처리 된 시료에서도 여전히 P2 및 P3가 관찰되었고, 이는 탄소가 더욱 흑연화가 진행되어도 흑연 시트 층간 자리와 보이드 자리가 공존하며 두 자리에 여전히 소듐이 존재하고 있다는 것을 의미한다. 500 °C 로 열처리 된 시료에서는 ^{23}Na NMR 스펙트럼에 P3의 상대면적 비율은 33%에서 39% 로 약간 증가하고 결과적으로 P2의 상대 면적 비율이 감소한다(Table. 3-3). 이는 온도에 따라 흑연화가 더 진행됨에 따라 공간적 변화가 일어나고 흑연 층간에 있던 소듐이온들이 일부 보이드 쪽으로 이동한다고 추정된다.

모든 시료들의 ^{23}Na MAS NMR 스펙트럼에서 Na NMR 신호는 2000~60 ppm

범위에서는 관찰되지 않았고 Fig. 4-11에 나타내었다. 이러한 결과는 K. Gotoh 등(2013)의 연구에서 소듐-탄소 전극에서 소듐충전 과정에서도 소듐이 준금속 형태의 소듐금속이 존재하지 않았다는 결과와 동일하다^[22].

상기의 결과를 바탕으로 소듐이 도핑된 탄소 구조의 모식도를 Fig. 4-13에 나타내었다.



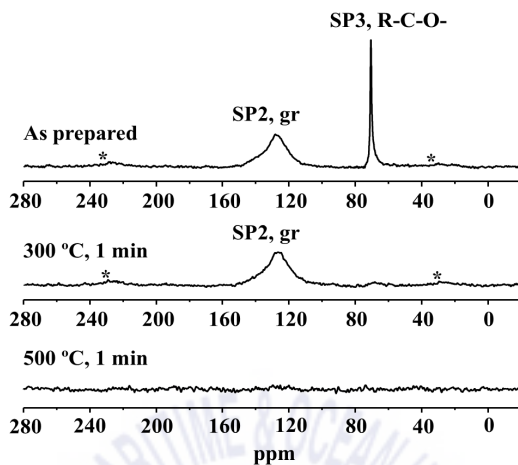


Fig. 4-8 ^{13}C - ^1H CPMAS NMR spectra

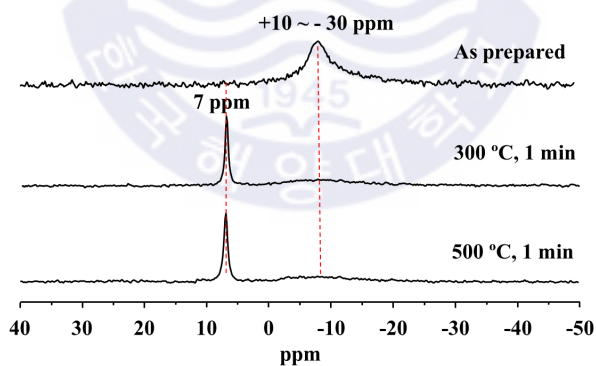


Fig. 4-9 ^{23}Na MAS NMR spectra

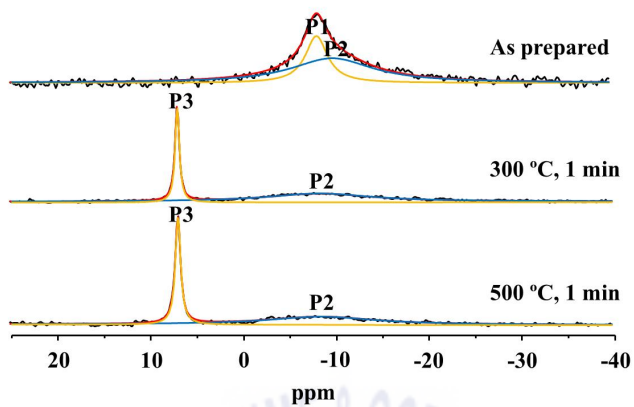


Fig. 4-10 Deconvoluted ^{23}Na MAS NMR spectra

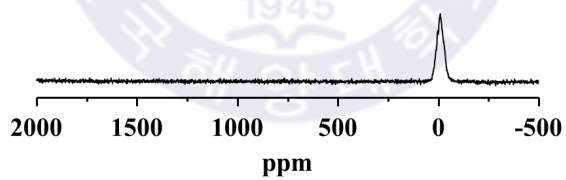


Fig. 4-11 ^{23}Na MAS NMR wide scan spectra

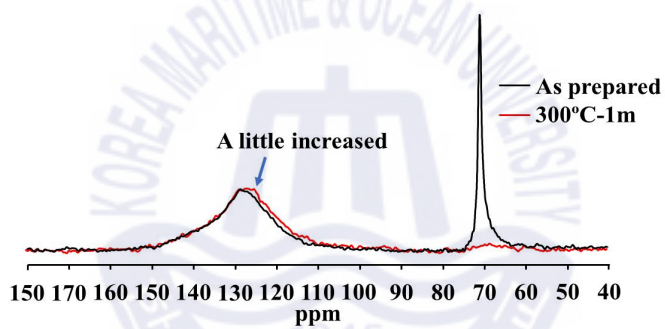


Fig. 4-12 ^{13}C - ^1H CPMAS NMR spectra

Table 4-3 Relative area ratio (100%) and peak line width for each peak obtained from deconvolution

Sample name		As prepared		300 °C, 1min		500 °C, 1min	
Chemical shift (ppm)	Peak type	Rel. area (%)	Half width (ppm)	Rel. area (%)	Half width (ppm)	Rel. area (%)	Half width (ppm)
-8	P1	33	4	-	-	-	-
+10~-30	P2	67	22	67	14	61	14
7	P3	-	-	33	0.6	39	0.7

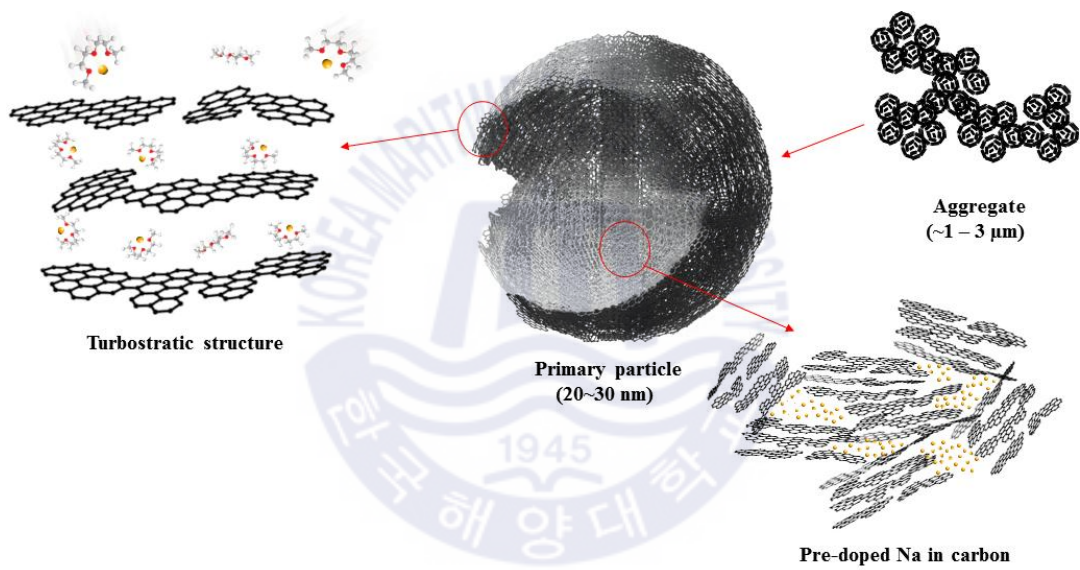


Fig. 4-13 Schematics showing concept of sodium doped carbon structure

4.3.3 전기화학적 특성 분석

다양한 전기화학적 특성 분석을 통해 합성된 탄소 기반 음극재료의 성능을 평가하였다. Fig. 4-14는 합성된 탄소 기반 음극재료의 첫 사이클 충·방전 프로필을 나타낸다. 소듐이 도핑된 탄소 기반 음극재료는 비표면적이 큰 나노재료임에도 불구하고 첫 사이클 쿨롱효율이 85%를 초과한다. 일반적으로, 첫 사이클의 낮은 쿨롱효율은 주로 비표면적에 비례하는 전해질의 분해에 의한 SEI 층 형성에 기인하며, 이 밖에 잔류 헤테로 원자 및 일부 보이드에서 비가역적인 삽입·탈리 반응에 기인한다. 본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료의 경우 Fig. 4-18의 질소 흡·탈착 등온선으로부터 계산된 비표면적은 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 상당히 넓은 비표면적을 갖고 있음을 보이고 있다. 한편, 카보네이트 계열의 전해질을 사용한 경우, 합성된 탄소 기반 음극재료의 첫 사이클 쿨롱효율은 넓은 비표면적으로 인하여 약 27% 수준으로 매우 낮음을 확인하였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 공동삽입반응을 이용한 소듐이온전지 음극재료에서는 특별한 경우에 한하여 재료 표면에 SEI 층이 형성되지 않을 수 있다고 주장한다. 즉 전극 표면 구조가 공동삽입반응을 효과적이고 가역적으로 일어나게 할 수 있는 구조로 되어 있다면, 전해질이 분해되지 않고도 탄소 내부로 용이하게 삽입 할 수 있기 때문에 SEI 층이 형성 되지 않을 수 있다는 것이다. 이에 대한 강력한 증거는 바로 비표면적 및 터보스트래틱 구조에 의한 표면 기공 구조이다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 넓은 비표면적은 터보스트래틱 구조로 의해 표면에 형성되는 기공 구조에 기인하는 것이며, Fig. 4-19에 기공 구조 분석결과를 나타내었다. 약 6 \AA 의 기공이 표면에 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 따라서 용매화된 소듐이 안정된 착물을 형성한 후, 이들 기공을 통해 전극 표면에서 어떠한 방해 없이 분해되지 않고 기공을 통하여 탄소 내부로 용이하게 확산할 수 있었으며, 이로 인해 SEI 층이 형성되지 않았다고 판단된다. 이전 선행된 연구들은 SEI 층이 존재하지 않아야 공동삽입반응이 일어난다는 주장을 뒷받침한다. 예를 들면, 이전에 형성된 SEI 층에 의해 공동삽입반응이 억제되는 현상을 보이고^[23], TEM 관찰로 SEI 층이 전혀 관찰되어지지 않음을 증명하고 있으며^[24], 흑연으로부터 그래핀의 완전한 분리가 일어나지 않

아 결정성의 손실 및 충전 용량의 변화가 관찰되지 않음을 XRD 및 XPS 분석 결과로 나타나고 있다^[25]. 따라서 본 연구 결과에서 보여준 매우 높은 첫 사이클 쿨롱효율은 SEI 층이 존재하지 않을 수 있음을 보여주는 강력한 증거가 될 수 있다.

SEI 층이 형성되지 않았음을 나타내는 증거는 전기화학적 임피던스 분광법 측정 비교를 통해서도 알 수 있다. Fig. 4-15는 각각 에테르 및 카보네이트 계열의 전해질을 사용하여 측정한 전기화학적 임피던스 분광법 결과를 나타낸다. 에테르 계열의 경우 SEI 층 형성에 의한 전하이동저항을 나타내는 반원이 거의 존재하지 않을 뿐만 아니라, 사이클링 후에도 반원 크기의 차이가 없음을 보여준다. 이는 초기뿐만 아니라 사이클링 진행 중에도 SEI 층이 형성되지 않는다는 것을 보여준다. 따라서 본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료의 첫 사이클에서 발생한 일부 비가역용량은 SEI 층 형성에 기인한 것이 아닌 탄소 내부 일부의 보이드에서 발생한 트래핑(trapping)에 기인한 것이라고 판단된다. 즉 소듐이온이 소프트카본(soft carbon) 터보스트래틱 구조에 삽입 될 때, 국부적뿐만 아니라 거시적 구조적 팽창이 일어나며, 그러한 팽창은 되돌릴 수 없으므로 일부 소듐이온이 삽입 공간에 갇히게 될 수 있기 때문이다^[25].

SEI 층이 형성되지 않았음을 나타내는 증거는 순환전압전류곡선을 통해서도 추정이 가능하다. Fig. 4-16은 각각 에테르 및 카보네이트 계열의 전해질을 사용한 순환전압전류곡선을 나타낸다. 이 곡선으로부터 가역적 산화 및 환원 반응에 의한 피크가 명확하게 관찰된다. 에테르 계열의 전해질에서 발생하는 이러한 피크는 탄소 내부로 소듐이 전해질과 저장되어야 발생하는 것이며^[25], 따라서 이러한 피크 출현은 소듐과 전해질 용매의 공동삽입반응이 성공적으로 일어난 것을 증명한다. 한편 에테르 계열 및 카보네이트 계열의 전해질의 순환전압전류곡선을 비교해보면, 카보네이트 계열의 전해질은 첫 사이클에서 약 1.2 V (vs. Na / Na⁺)에서 전해질의 분해를 나타내는 뚜렷한 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있는 반면, 에테르 계열의 전해질에서는 관찰되지 않는다. 또한 카보네이트 계열의 전해질 경우 첫 사이클 및 두 번째 사이클 간 피크의 확연한 차이를 관찰할 수가 있다. 이는 매우 두꺼운 SEI 층이 형성된 것을 의미한다. 에테

르 계열의 전해질의 경우 첫 사이클 및 두 번째 사이클 간 피크의 차이가 크지 않고 두 번째 및 세 번째 피크가 중첩된 것으로부터 SEI 층 형성이 되지 않고 일부 트래핑된 소듐을 제외하면 소듐이 탄소 내부로 가역적 삽입·탈리하고 있음을 유추할 수 있다.

Fig. 4-17는 수명특성을 나타내었는데, 에테르 계열 전해질의 경우 가역용량이 서서히 증가하고 최대 약 330 mAh/g 까지 증가한다. 이는 공동삽입반응에 의한 기존 하드 탄소 음극재료보다 약 2.5 배 향상된 저장 능력이다^[25]. 또한 이때의 가역용량은 1C에서 기록된 가역용량을 넘어서고 있다. 이러한 흥미로운 후속 가역용량의 증가는 탄소 내부에 저장된 소듐에 의한 도핑 효과에 기인한다. 즉, 방전 중에 탄소 내의 특정위치에 응집되어 저장된 소듐이 서서히 방출됨에 따라 소듐이 원래 있던 공간에 새로운 공간이 형성되고, 다음 충전 과정에서 더 많은 소듐이 이러한 공간에 저장 될 수 있는 것이다. 이러한 과정에서 에테르 계열의 전해질은 도핑된 소듐의 방출에 결정적인 역할을 한다. 현재까지 에테르 계열의 전해질은 공동삽입을 통한 용량증대의 목적으로만 사용되었으며, 그 효과는 제한적이었다. 하지만 본 연구에서 공동삽입을 통한 용량증대는 물론, 도핑된 소듐을 새로운 전해질로 용매화 시키는 일종의 세척효과에 의해 도핑된 소듐이 방출함으로써 쿨롱효율 보상 및 가역용량 증가의 목적으로 사용하여 그 역할을 확장시켰다. 실제로 소듐이온은 새로운 전해질 용매로 세척효과에 의해 제거 할 수 있다^[25].

이러한 가설을 입증하기 위해 카보네이트 계열의 전해질을 사용하여 수명특성을 비교 분석하였다. 먼저 카보네이트 계열의 전해질을 사용한 경우 1000 사이클 이상 진행되어도 가역용량이 증가되는 현상은 발생하지 않았다. 이는 도핑된 소듐의 방출이 전혀 진행되지 않는다는 가설을 뒷받침한다. 더욱이 사이클링에 따른 쿨롱효율을 보면, 에테르 계열의 전해질의 경우 특정 순간부터 100%를 넘기 시작하여 최고 105%까지 상승하며 후속 가역용량 증가를 유도한다. 이는 도핑된 소듐이 방출되고 있음을 보여주는 강력한 증거가 되고, 또한 후속 가역용량 증가에 대한 언급된 가설에 더욱 강하게 뒷받침한다.

한편, 순환전압전류곡선은 전극반응의 표면역학을 조사하는데 효율적이며

Fig. 4-20~23에 도시하였다. 탄소 기반 재료에서 리튬 및 소듐이온의 경우, 순환전압전류곡선은 용량성·삽입 전류의 결합으로 나타나며, 따라서 전극에 저장된 총 전하량은 용량성·삽입 메커니즘의 결합으로 구별 될 수 있다. 이러한 구분을 위해 순환전압전류곡선의 스캔속도 의존성이 사용되었으며, 이러한 분석은 고전적인 전기화학반응의 경우, 패러데이 피크 전류가 스캔속도의 제곱근으로 나타나고 용량성 전류는 스캔속도와 선형으로 나타난다는 사실을 기반으로 하며, Fig. 4-20에 나타내었다. 0.2~1.0 mV/s의 다양한 스캔속도에서 순환전압전류곡선 분석을 수행하였고 이론적으로 다양한 스캔속도에서 전극 활물질의 전압·전류응답은 다음과 같이 표현될 수 있다^[27-29].

$$i = av^b \quad (1)$$

여기서 v 는 스캔속도, a 및 b 는 조정 가능한 파라미터이다. b 값은 고정 전위에서 $\log i$ vs. $\log v$ 플롯의 선형 피팅 기울기로 결정될 수 있다. b 값은 $b=0.5$ 일 경우 전극으로 또는 전극으로부터 이온삽입·탈리에 대한 과정을 나타내고, $b=1$ 일 경우, 용량성 과정 또는 비확산 제어 과정을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다.

대수 스케일에서 스캔속도의 함수로서 플롯 피크 전류(i_p 및 i_s) 그래프의 두 곡선 모두 $R=0.98$ 에서 우수한 선형 관계를 보여준다. $\log i$ vs. $\log v$ 의 플롯 기울기는 0.9로 흡착과 같은 표면제어 과정을 시사하며 피크 전위에서 전류의 대부분이 용량성임을 나타낸다. 이는 반응속도가 표면제어되고 따라서 빠름을 나타낸다^[30]. 피크 전류와 스캔속도 사이의 의존성을 바탕으로 다음과 같은 식을 사용하여 용량성·삽입 성분 기여를 유추할 수 있다^[31].

$$i(V) = k_1(v) + k_2(v^{1/2}) \quad (2)$$

여기서 $k_1(v)$ 및 $k_2(v^{1/2})$ 는 각각 용량성·삽입 전류를 나타내고 위 식을 다음과 같이 수정하면 얻을 수 있다.

$$i(V)/v^{1/2} = k_1(v^{1/2}) + k_2 \quad (3)$$

여기서 k_1 및 k_2 는 $i(V)/v^{1/2}$ 와 $v^{1/2}$ 사이 플롯의 선형 피팅 기울기와 절편에 해당한다. k_1 및 k_2 의 값을 알게 되면, 용량성·삽입 메커니즘을 통한 기여는 각각의 전위에

서 쉽게 구별 될 수 있다. 전체 용량에 대한 용량성기여는 86.7% 이며, 이는 용량성 전하 저장이 전극의 전체 용량에서 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다, 본 연구에서 높은 용량성 전하 저장의 높은 기여는 전극의 터보스트래틱 구조에 의한 표면 기공 구조 및 작은 미세 결정 크기에 기인한다고 판단된다. 먼저 표면 기공 구조가 많이 존재하게 되면, 전해질 접촉 면적이 커지고 대부분의 삽입 공간이 전해질에 쉽게 접근 할 수 있고, 따라서 용량성 반응을 용이하게 한다. 결과적으로 낮은 스캔속도에서 수행된 순환전압전류곡선에서는 BET 결과에서 측정된 바와 같이 표면상의 많은 기공 구조의 존재를 나타내는 강력한 증거이다. 또한 미세 결정 크기의 경우 소듐이온에 대해 탄소 중심으로 확산 거리를 짧게 만들어 용량성 반응에 기여하게 된다^[20,32].

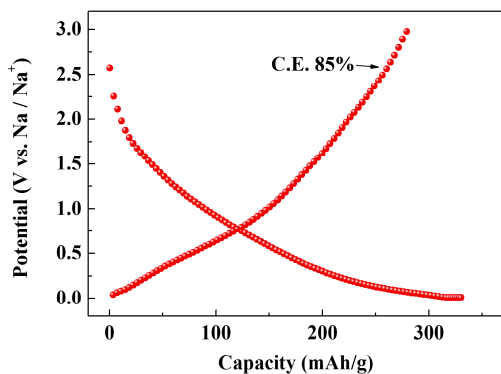
따라서 순환전압전류곡선 결과는 합성된 탄소 기반 음극재료의 표면 기공 구조와 미세 결정 크기가 공동삽입반응에 중요한 역할을 하고 있음을 뒷받침한다. 즉 미세 결정 크기의 소듐 착물의 확산 거리를 짧게함으로써 가역적인 공동삽입반응이 원활하게 일어날 수 있도록 보장해주고, 터보스트래틱 구조에 의한 표면 기공 구조는 용매화된 소듐이 기공을 통하여 쉽게 삽입·탈리하게 한다.

Fig. 4-24~27은 가역용량이 200 사이클에서 진행 후 안정화 되었을 때의 순환전압전류곡선을 보여준다. 용량성 전하 저장은 초기 사이클의 순환전압전류곡선 결과와 유사하게 전극의 전체 용량을 결정하는 역할을 한다. 그러나 초기 및 200 사이클 후의 삽입 전류에는 차이가 있다. 200 사이클 후의 경우에 도핑된 소듐이온은 탄소 내부 깊숙한 곳으로 새로운 보이드를 만들고 결과적으로 삽입 전류는 깊게 형성된 기공과 보이드로 확산되기 위해 더 많은 에너지가 필요하기 때문에 용량성 전하 저장보다 3.0 V(vs. Na / Na⁺) 부근에 더 큰 기여를 한다.

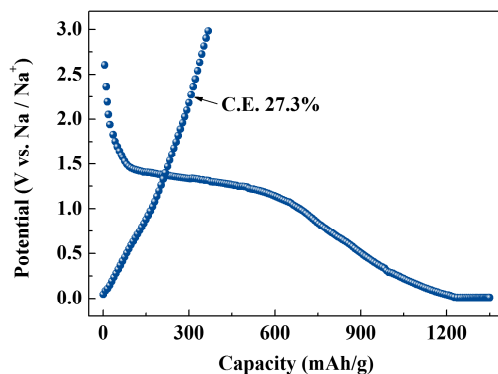
한편 이러한 표면 미세 기공 구조 및 작은 미세 결정 크기는 공동삽입에 대한 훌륭한 촉매 역할 뿐만 아니라 우수한 속도성능을 갖을 수 있는 조건 역시 제공한다. 합성된 탄소 기반 음극재료의 속도성능은 Fig. 4-28에 도시하였다. 273 mAh/g의 초기 고용량은 5 회 충전 및 방전 사이클 후에 0.2 C의 전류밀도에서 관찰되었다. 그 후, 충·방전율이 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 및 0.2 C로 연속적으로 설정될 때, 각각 273, 236, 224, 214, 207, 201, 195, 189, 185, 182, 180 및 406 mAh/g의 가역용량을 보여주었고 전류밀도가 낮은 전류로 감소함에 따라 용량도 완전히 회복되었다. 0.2 C에서,

사이클링 동안 도핑된 소듐은 탈리되며 결과적으로 가역용량은 첫 사이클의 0.2C에서 보다 증가한다. 이러한 결과는 합성된 탄소 기반 음극재료 내부에서의 공동삼입반응이 다양한 전류밀도에서 안정적으로 일어나고 있음을 나타낼 뿐만 아니라, 0.5C 대비 100C에서 가역용량은 76% 수준으로 매우 우수한 출력특성을 나타낸다. 이는 높은 충·방전율에서도 전하 전달에 있어 저항이 크지 않았음을 의미하며, 이와 같은 우수한 출력특성이 가능하려면 SEI 층이 없어야만 가능하므로 SEI 층이 형성되지 않았음을 주장하는 본 연구의 주장을 더욱 뒷받침한다. 또한 순환전압전류곡선에서 분석한 바와 같이 기공 구조 및 미세 결정크기로 인한 용량성 전하 저장 메커니즘에 의한 빠른 반응 속도에 기인하는 것을 한번 더 확인 된다. 한편 200 사이클 후, 가역용량이 안정화 된 후에 측정된 속도성능은 1C 대비 100C에서 가역용량은 77% 수준으로 매우 우수한 출력특성이 여전히 관찰된다.

지금까지 보여준 전기화학적 결과들은 기존의 탄소 기반 음극재료가 가진 한계를 극복함은 물론 나노재료가 갖는 고유한 한계도 극복하는 결과들을 보여주었다. 나노재료가 갖는 낮은 쿨롱효율에 대한 근본적인 문제를 제거함으로써 나노재료도 공동삼입반응을 이용한다면 실제 상용화로 용이하게 이어질 수 있음을 보여주었으며, 상당히 우수한 수명특성을 발휘할 수 있음을 나타내었다. 또한 고전적 관점에서 높은 사이클 수는 전해질 용매 분해를 방지하는 SEI 층 형성에 의해서 성취 될 수 있지만, 상기의 결과는 이러한 관점을 강하게 부정한다. 즉 SEI 층 없이도 가능함을 보여주는 증거가 된다. 마지막으로 도핑된 소듐에 의한 다양한 전기화학분석의 긍정적인 효과를 확인할 수 있었다.

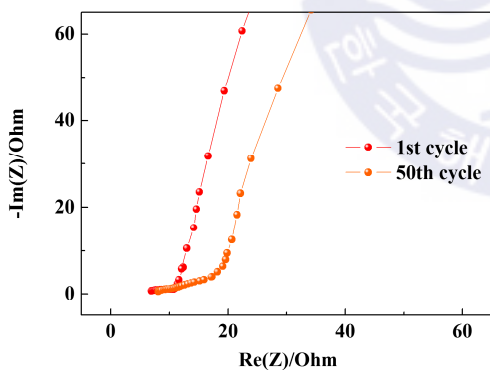


(a) Ether based electrolyte

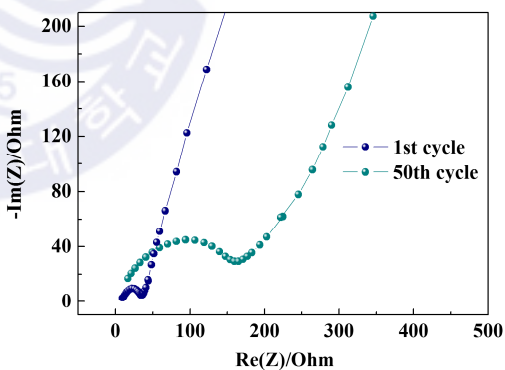


(b) Carbonate based electrolyte

Fig. 4-14 Charge-discharge curves at first cycle

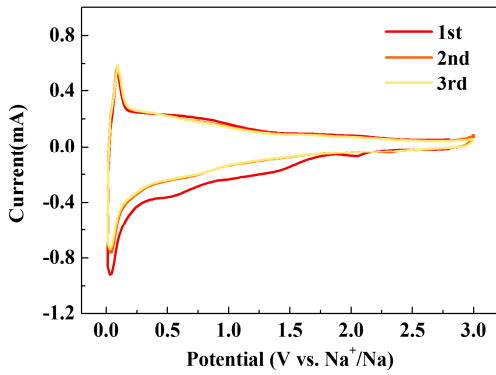


(a) Ether based electrolyte

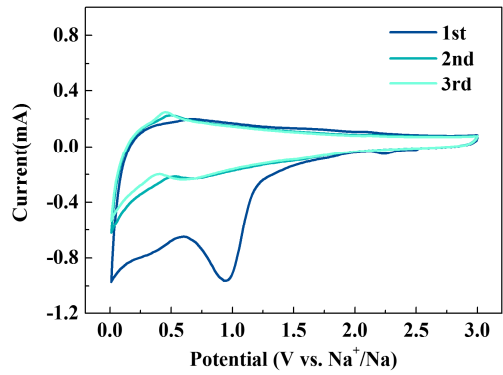


(b) Carbonate based electrolyte

Fig. 4-15 Nyquist plots after several cycles

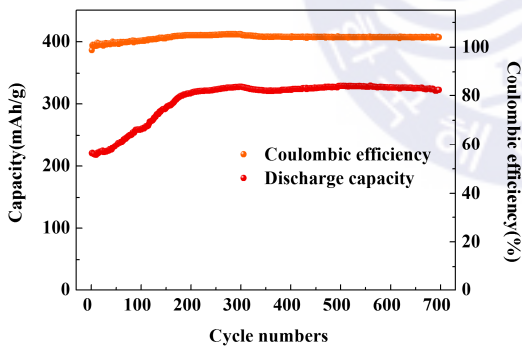


(a) Ether based electrolyte

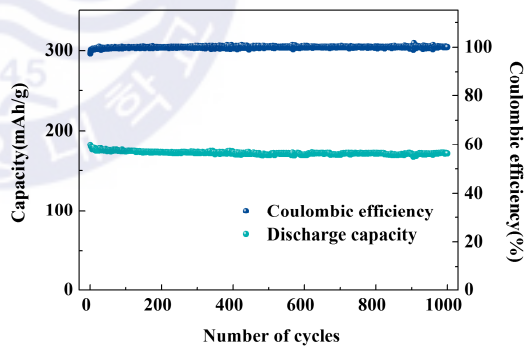


(b) Carbonate based electrolyte

Fig. 4-16 CV curves at scan rate of 0.2 mV/s



(a) Ether based electrolyte



(b) Carbonate based electrolyte

Fig. 4-17 Cycling performance at current density of 105 mA/g

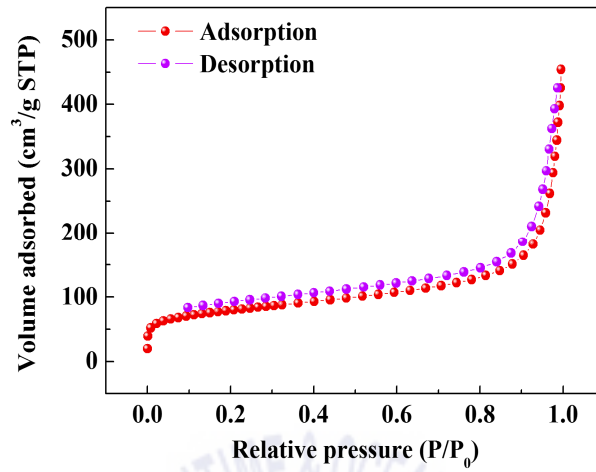


Fig. 4-18 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

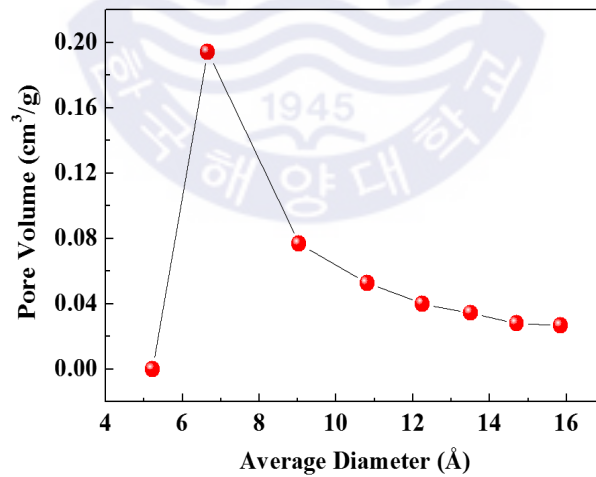


Fig. 4-19 Pore size distribution

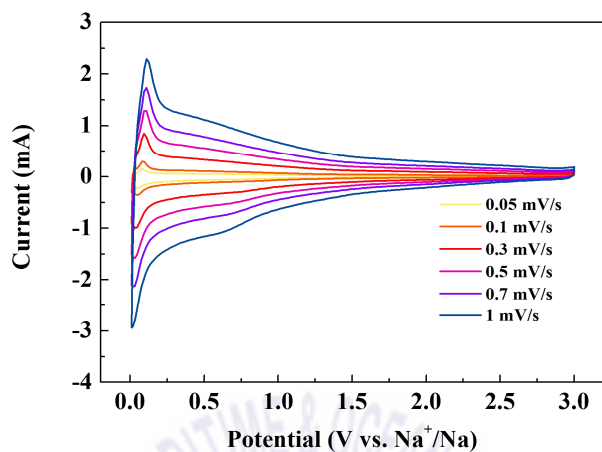


Fig. 4-20 CV curves at scan rates between 0.05-1 mV/s

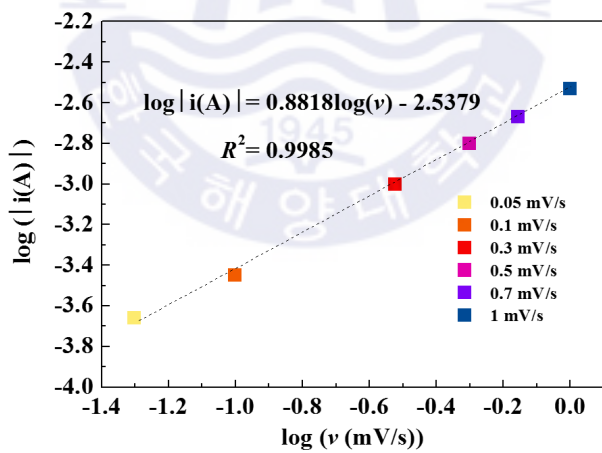


Fig. 4-21 Value determination of cathodic peak currents

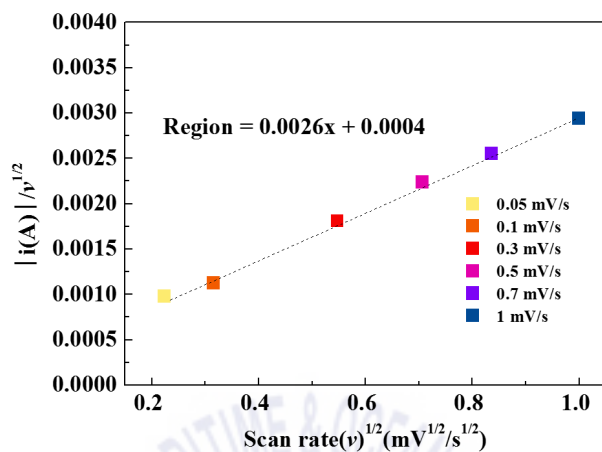


Fig. 4-22 Cathodic peak current dependence on scan rate

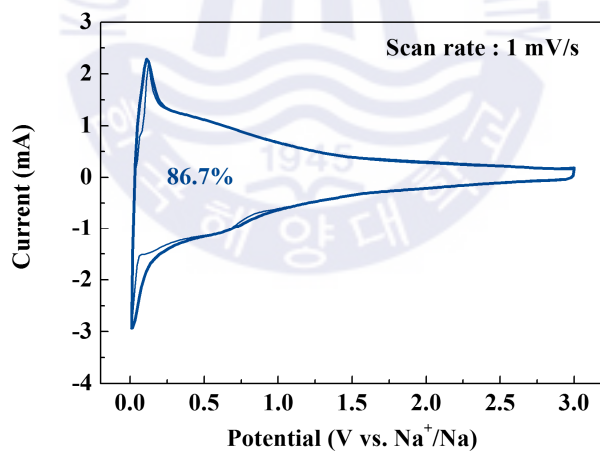


Fig. 4-23 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s

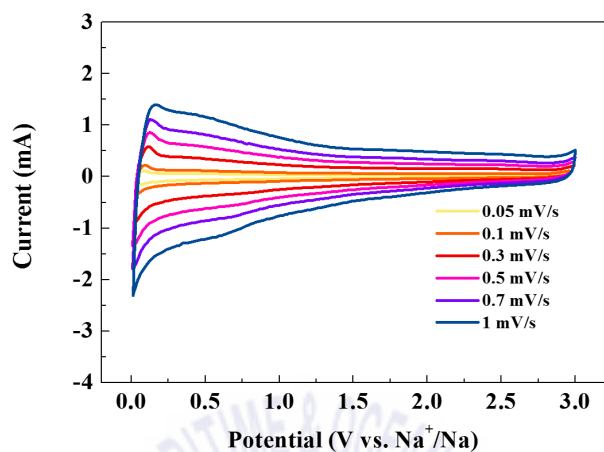


Fig. 4-24 CV curves at scan rates between 0.05-1 mV/s

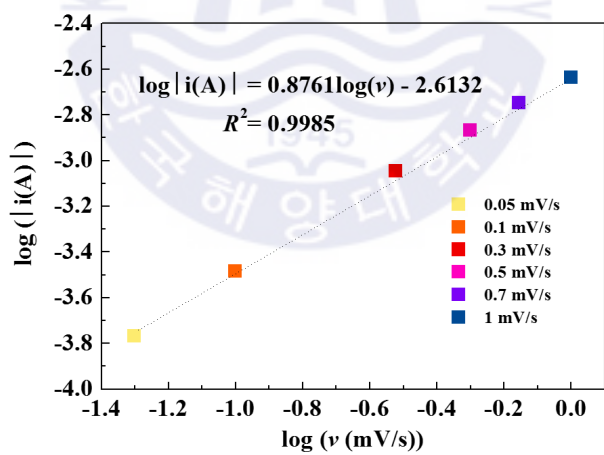


Fig. 4-25 Value determination of cathodic peak currents

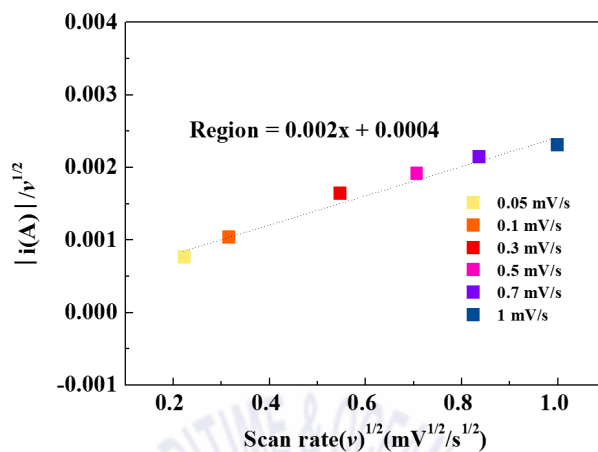


Fig. 4-26 Cathodic peak current dependence on scan rate

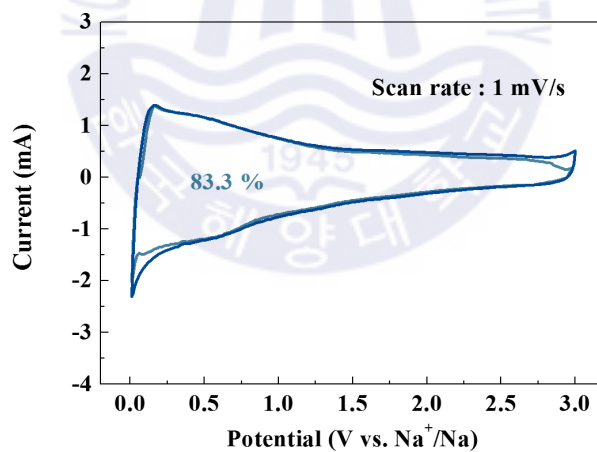


Fig. 4-27 Capacitive contributions to charge storage at scan rate of 1 mV/s

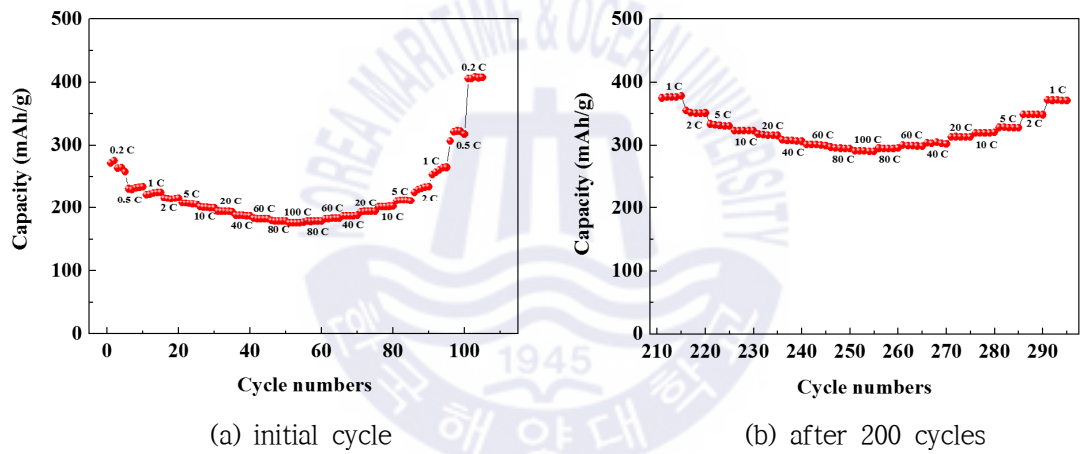


Fig. 4-28 Rate capability

4.4 결론

본 연구에서는 새로운 화학적 접근 방법을 이용하여 공동삽입반응을 효율적으로 작동시킬 수 있는 새로운 탄소 기반 음극재료를 합성하였다. 합성된 탄소 기반 음극재료는 터브스트레틱 구조에 의해 넓은 소듐이 도핑된 탄소를 성공적으로 제조하였다. 소듐이 존재하던 곳에 보이드를 만들어 새로운 소듐저장 공간을 탄생시켰으며, 동시에 방출된 소듐에 의한 쿨롱효율 보상 효과를 일으켰다. 이는 사이클링 동안 지속적으로 쿨롱효율이 100%를 넘겼고 또한 가역용량을 상승시키는 효과를 창출했다. 또한 비표면적이 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 나노재료임에도 불구하고 첫 사이클 쿨롱효율이 85%를 달성했고 다양한 전기화학적 결과를 바탕으로 SEI 층이 없음을 주장한다. 그 밖에 XPS, NMR 및 TEM을 통해 탄소 기반 음극재료에서 소듐의 상태와 소듐의 역할을 식별 할 수 있었고 도핑된 소듐이 최종 전기화학적 성능에 중요한 역할을 수행함을 확인할 수 있었다. 이 방법은 소듐이온전지의 음극재료 개발에 매우 강력한 도구가 될 것으로 기대된다. 따라서 이 간단한 전략은 첨단에너지저장을 위한 기능성 탄소재료의 합리적인 설계에 매우 유용할 수 있다.

참고 문헌

1. Armand, M. & Tarascon, J.M., 2008. Building better batteries, *Nature*, 451, pp.652-657.
2. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S., 2014. Research development on sodium-ion batteries, *Chemical Reviews*, 114, pp.11636-11682.
3. Hwang, J.Y., Myung, S.T. & Sun, Y.K., 2017. Sodium-ion batteries: present and future, *Chemical Society Reviews*, 46, pp.3529-3614.
4. Kim, Y., Ha, K.H., Oh, S.M. & Lee, K.T., 2014. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries, *Chemistry-A European Journal*, 20, pp.11980-11992.
5. Wang, Z., Selbach, S.M. & Grande, T., 2014. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite, *Rsc Advances*, 4, pp.4069-4079.
6. Nobuhara, K. et al., 2013. First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds, *Journal of Power Sources*, 243, pp.585-587.
7. Hou, H. et al., 2015. Carbon Quantum Dots and Their Derivative 3D Porous Carbon Frameworks for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life, *Advanced Materials*, 27, pp.7861-7866.
8. Qie, L. et al., 2015. Sulfur-Doped Carbon with Enlarged Interlayer Distance as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Science*, 2, pp.
9. Ge, P. et al., 2018. Multidimensional Evolution of Carbon Structures Underpinned by Temperature-Induced Intermediate of Chloride for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Science*, 5, pp.1800080.
10. Bai, P. et al., 2018. Elucidation of the Sodium-Storage Mechanism in Hard Carbons, *Advanced Energy Materials*, 8, pp.1703217.
11. Wu, T. et al., 2019. Controllable Chain-Length for Covalent Sulfur-Carbon Materials Enabling Stable and High-Capacity Sodium Storage, *Advanced Energy Materials*, 1803478.
12. Hou, H. et al., 2017. Large-area carbon nanosheets doped with phosphorus: a high-performance anode material for sodium-ion batteries, *Advanced Science*, 4, pp.1600243.
13. Xu, D. et al., 2016. A hierarchical N/S-codoped carbon anode fabricated facilely from cellulose/polyaniline microspheres for high-performance sodium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 6, pp.1501929.
14. Geng, D. et al., 2011. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene, *Energy & Environmental Science*, 4, pp.760-764.
15. Wang, Y. et al., 2010. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS Nano*, 4, pp.1790-1798.
16. Wei, D. et al., 2009. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties, *Nano Letters*, 9, pp.1752-1758.

17. Panchakarla, L. et al., 2009. Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene, *Advanced Materials*, 21, pp.4726-4730.
18. Li, X. et al., 2009. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp.15939-15944.
19. Wang, W. et al., 2018. Structural design of anode materials for sodium-ion batteries, *Journal of materials chemistry A*, 6, pp.6183-6205.
20. Hou, H. et al., 2017. Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1602898.
21. Kim, D.-Y. et al., 2019. Nano Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries, *Nanomaterials*, 9, pp.793.
22. Gotoh, K. et al., 2013. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery, *Journal of Power Sources*, 225, pp.137-140.
23. Jache, B., Binder, J.O., Abe, T. & Adelhelm, P., 2016. A comparative study on the impact of different glymes and their derivatives as electrolyte solvents for graphite co-intercalation electrodes in lithium-ion and sodium-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, pp.14299-14316.
24. Goktas, M. et al., 2018. Graphite as Cointercalation Electrode for Sodium-Ion Batteries: Electrode Dynamics and the Missing Solid Electrolyte Interphase (SEI), *Advanced Energy Materials*, 1702724.
25. Kim, H. et al., 2015. Sodium Storage Behavior in Natural Graphite using Ether-based Electrolyte Systems, *Advanced Functional Materials*, 25, pp.534-541.
26. Jian, Z. et al., 2017. Insights on the mechanism of Na-ion storage in soft carbon anode, *Chemistry of Materials*, 29, pp.2314-2320.
27. Sathiya, M. et al., 2011. V2O5-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage, *Journal of the American Chemical Society*, 133, pp.16291-16299.
28. Duay, J. et al., 2013. Self-limiting electrodeposition of hierarchical MnO₂ and M(OH) 2/MnO₂ nanofibril/nanowires: mechanism and supercapacitor properties, *Acs Nano*, 7, pp.1200-1214.
29. Yin, H. et al., 2013. Influence of morphologies and pseudocapacitive contributions for charge storage in V2O5 micro/nano-structures, *Electrochimica Acta*, 111, pp.762-770.
30. Wei, Q. et al., 2018. Sodium Ion Capacitor Using Pseudocapacitive Layered Ferric Vanadate Nanosheets Cathode, *iScience*, 6, pp.212-221.
31. Maibach, J. et al., 2017. Surface Layer Evolution on Graphite During Electrochemical Sodium-tetraglyme Co-intercalation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, pp.12373-12381.
32. Qiu, S. et al., 2017. Manipulating Adsorption-Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage, *Advanced Energy Materials*, 7, pp.1700403.

제 5 장 총괄 결론

본 연구에서는 소듐이온전지의 가역용량을 크게 상승시키고 쿨롱효율 또한 실용화 수준으로 향상시키는 새로운 탄소 기반 음극재료를 성공적으로 합성하였고, 에테르 계열의 전해질을 이용하여 탄소재료의 구조적 특성을 최대한 활용하였다. 탄소 기반 음극재료는 용액 중 플라즈마 공정을 사용하여 약 20~30 nm의 크기를 갖는 구형의 1차 입자가 서로 상이한 방향으로 얹혀 1 μm 이상의 응집체를 이루고 있는 터보스트래틱 구조의 카본블랙 형태인 탄소 기반 음극재료를 성공적으로 합성하였다. 합성된 탄소 기반 음극재료는 터보스트래틱 구조에 의해 넓은 경로를 갖음은 물론, 1차 입자 크기가 매우 작아서 짧은 경로를 갖기 때문에 에테르 계열의 전해질에 의한 공동삽입반응이 효율적으로 일어날 수 있었고 내부의 비정질 구조에 존재하는 많은 보이드로 인해 소듐 저장 능력은 크게 상승하였다. 또한 표면 기공 구조로 인하여 원활한 공동삽입반응이 촉진되고 이로써 SEI 층 형성이 크게 억제되었다. 이는 다양한 전기화학적 특성 분석 및 TEM을 통해 확인할 수 있었다. 결과적으로 나노재료임에도 불구하고 85% 이상의 첫 사이클 쿨롱효율 및 우수한 출력특성을 나타내었다.

이어서 합성된 탄소 기반 음극재료의 소듐저장 용량을 극대화하기 위한 방법으로 탄소 기반 음극재료 합성 과정 중에 소듐 도핑을 시도하였고 소듐이 도핑된 탄소를 성공적으로 합성하였다. 도핑된 소듐은 방전 과정 중에 탄소 내부로부터 방출됨으로써 쿨롱효율을 보상하여 사이클링 진행 시 쿨롱효율은 100%를 초과했고, 심지어 105%까지 달성하였다. 또한 도핑된 소듐은 탄소부터 연속적으로 방출 될 때, 소듐이 존재하던 곳에 새로운 공간이 생겨 더 많은 소듐이 해당 공간에 저장되어 사이클링 동안 가역용량을 지속 증가시켰다.

본 연구에서 합성된 탄소 기반 음극재료는 기존의 탄소재료가 가진 한계를 극복함은 물론 나노재료가 갖는 고유한 한계 역시 극복하는 결과들을 보여주었다. 나노재료가 갖는 낮은 쿨롱효율에 대한 근본적인 문제를 제거함으로써 나노재료도 공동삽입반응을 활용한다면 실제 상용화로 용이하게 이어질 수 있음을 보여주었으며, 상당히 우수한 수명특성을 발휘할 수 있음을 나타내었고, 고

전적인 관점에서 높은 사이클 수는 전해질 용매 분해를 방지하는 SEI 층의 형성에 의해서 성취 될 수 있지만, 본 연구의 결과는 이러한 관점을 강하게 부정한다. 즉 SEI 층 없이도 가능함을 보여주는 증거가 된다. 또한 도핑된 소듐에 의한 다양한 전기화학적 긍정적인 효과를 갖을 수 있다.

마지막으로 이러한 방법은 소듐이온전지의 음극재료 개발에 매우 강력한 도구가 될 것으로 기대된다. 또한 첨단에너지저장을 위한 기능성 탄소 기반 재료 설계에 핵심 전략으로써 매우 유용하다고 생각된다.

