



# 고성능 이차 전지용 하이브리드 에너지 저장 메커니즘을 위한 고용체 화학

하시온, 김경호

부경대학교 재료공학과

## Hybrid Energy Storage Mechanism Through Solid Solution Chemistry for Advanced Secondary Batteries

Sion Ha and Kyeong-Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received October 25, 2023; Revised November 8, 2023; Accepted November 10, 2023)

**Abstract:** Lithium-ion batteries (LIBs) have attracted great attention as the common power source in energy storage fields of large-scale applications such as electrical vehicles (EVs), industries, power plants, and grid-scale energy storage systems (ESSs). Insertion, alloying, and conversion reactions are the main electrochemical energy storage mechanisms in LIBs, which determine their electrochemical properties and performances. The electrochemical reaction mechanisms are determined by several factors including crystal structure, components, and composition of electrode materials. This article reviews a new strategy to compensate for the intrinsic shortcomings of each reaction mechanism by introducing the material systems to form a single compound with different types of reaction mechanisms and to allow the simultaneous hybrid electrochemical reaction of two different mechanisms in a single solid solution phase.

**Keywords:** Secondary battery, Anode material, Solid solution, Energy storage

### 1. 서론

현대 사회에서 이동 가능한 에너지 저장 장치의 중요성은 명백하고 다양한 수요에 부응하기 위해 전기자동차 (electric vehicles, EVs), 에너지 저장 시스템 (energy storage systems, ESSs), 스마트폰 (smart phone), 노트북 (laptop) 등 이동식 전자 기기의 사용이 폭넓게 퍼지면서 우리 사회 내 전반적인 이차전지 (secondary battery) 의 역할은 극대화되었다 [1,2]. 이차전지는 전지 내 화학에

너지를 저장하고 필요할 때 전기 에너지 형태로 변환시키는 재충전 가능한 전지 (rechargeable battery) 로서, 다양한 분야에서 우수한 성능과 신뢰성을 제공하는 핵심 에너지 디바이스로 인정받고 있다. 이차전지 중 가장 대표적으로 상용화된 리튬 이온 전지 (lithium-ion batteries, LIBs) 는 높은 에너지 및 전력 밀도 특성으로 인해 EVs 이외에도 하이브리드 전기차 (hybrid electric vehicle, HEVs) 또는 그리드 규모 ESSs 등의 대용량 에너지 저장에 적용되어 오고 있고 그에 따라 더욱 고에너지 밀도의 전극소재를 개발하기 위한 노력들이 이어지고 있다 [3,4].

고에너지 밀도의 전지를 만드는 여러 방안 중 한 가지는 양극 또는 음극 소재의 고용량 특성을 구현하는 것으로, 더 많은 수의 전하 ( $\text{Li}^+$  이온) 를 저장할 수 있는 전극 소재를 개

✉ Kyeong-Ho Kim; [khkim213@pknu.ac.kr](mailto:khkim213@pknu.ac.kr)

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

발하는 것이 현재 전극 소재 연구의 주요 흐름이다. 본 논문에서는 주로 음극 소재에 관련한 내용에 대해 다루고자 한다. 이차전지용 음극 소재의 에너지 저장 메커니즘은 크게 세 가지로 삽입(insertion), 전환(conversion), 그리고 합금(alloy) 반응(자세한 메커니즘 설명은 아래 2장 참고)이 있고, 저장 가능한 전하 수( $\text{Li}^+$  이온수) : 모재를 구성하는 원자 수(host atom 수) 간 비율이 점차 높아지는 삽입 반응부터 전환 및 합금 반응 소재 순으로 소재 연구의 흐름이 전환되고 있다. 특히, 최근에는 모재 자체가 존재하지 않는(hostless) 전극에 금속 Li을 음극 소재로 활용(Li metal 음극)하고자 하는 노력도 진행되고 있다 [5,6].

에너지 저장 메커니즘에서 저장 가능한 전하 수( $\text{Li}^+$  이온수) : 모재를 구성하는 원자 수(host atom 수) 간 비율이 높아진다는 것은 저장되는 전하의 양, 즉 용량 특성이 향상된다는 것이지만, 그만큼 많은 수의 이온 저장으로 인해 모재(host material)의 부피 변화가 크다는 것을 의미하기 때문에 전극 구조 유지에는 원할하지 않아 용량과 수명 특성 간 상충 관계(trade-off)를 가지게 된다 [7]. 이처럼 위에 소개된 세 가지의 에너지 저장 메커니즘은 아래 표 1에 제시된 고유의 장점과 단점들을 가지고 있고, 특히 전환 및 합금 반응 소재의 경우 전극 구조 변화에 따른 수명 단축에 대한 문제를 내포하고 있어 고에너지 밀도 전극재료 개발 시 해결해야 할 문제라고 할 수 있다 [8].

고용량의 전극 소재들이 보이는 불안정한 전극 구조 문제를 해결하기 위해 많이 활용되는 한 가지 방법은 용량 특성이 상대적으로 낮지만 구조 변화(부피 변화)가 작은 삽입 반응 전극 소재와 고용량의 전극 소재를 물리적으로 혼

합하여 복합체(composite)를 형성시켜 전극 단위에서의 부피 변화를 완화하는 방법이다 [9]. 대표적인 예시로 층-방전 시 삽입/탈리 반응으로 부피 변화가 작은 흑연(graphite) 재료에 부피 변화가 큰 고용량의 합금 반응 소재인 실리콘(silicon)을 소량(수 wt%) 혼합하여 전극을 제작하는 방식이 상용화되고 있다. 실리콘 입자 사이에 존재하는 흑연 입자들이 실리콘 입자의 부피 팽창을 완충하는 공간을 제공하여 전극 단위에서 일어나는 실리콘 입자의 박리(delamination) 및 균열(crack) 발생 등을 완화하여 전극 구조의 안정성 향상을 통해 전극 수명을 개선한다 [10]. 하지만 이런 복합체를 형성하는 접근의 경우 전극 단위에서 일어나는 부피 변화 개선에는 그 효과가 확인되었으나, 부피 팽창이 크게 일어나는 실리콘의 1차 입자 관점에서 보게 되면 부피 팽창에 따른 입자의 파쇄(pulverization) 및 응집(aggregation) 현상 등의 고유한 문제를 효과적으로 완화하기는 어렵다.

이러한 배경 아래, 두 이종(heterogeneous)의 에너지 저장 메커니즘을 보이는 화합물 간 물리적 복합체 형성을 넘어서, 화합물 간 화학적 상호작용을 통해 치환형 고용체(substitutional solid solution)를 형성하는 방법이 연구되고 있다. 이 방법은 치환형 고용체 형성에 의해 구현되는 하이브리드 에너지 저장 메커니즘(hybrid energy storage mechanism)으로 각 메커니즘의 화합물이 갖는 고유 단점을 보완하면서 장점을 결합시킬 수 있는 전략이다 [11-14]. 이 전략은 서로 다른 반응 메커니즘을 보이는 이종 소재 간의 구조-화학적 관계를 활용하여 치환형 고용체를 형성하고, 이종의 혼합된 전기 화학 반응을 하나의 고용체 소

**Table 1.** Three different types of anode materials based on the lithium storage mechanism and their advantages and common issues.

Reaction mechanism	Material system	Advantages	Common issues	Example
Insertion /Intercalation	Carbonaceous	Good working potential ( $V_{\text{work}}$ ) Excellent cycle stability Low cost	Low capacity	Graphite, hard carbon, etc.
	Metal oxides	Excellent cycle stability Low cost	Low capacity High $V_{\text{work}}$ (Low energy density)	$\text{TiO}_2$ , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{VO}_2$ , etc.
Alloy	Unary system	High capacity Low $V_{\text{work}}$ (High energy density)	Poor cycle stability (Large volume expansion & unstable SEI layer)	Si, P, Ge, Sn, etc.
Conversion	Metal oxides /sulfides	High capacity	High $V_{\text{work}}$ Poor cycle stability Large polarization	M-X (M = Fe, Co, Ni, Mn, etc, and X = O and S)
	Metal nitrides /phosphides	High capacity Low $V_{\text{work}}$ (High energy density)	Poor cycle stability	M-X (M = Fe, Co, Ni, Mn, etc, and X = N and P)

재에서 발현시켜 고용체 결정 구조 내 두 이종 전기화학 반응의 상호 작용 영역을 더욱 미세하게 하는 것을 목표로 한다. 본 논문에서는 이러한 컨셉의 소재가 물리적으로 혼합된 복합체로 이루어진 전극과 비교하였을 때, 작동 원리 및 그 효과가 어떻게 다른지를 소개하고 이러한 치환형 고용체 소재를 디자인하는 데 필요한 구조-화학적 상관 관계에 대해 다루고자 한다.

## 2. 치환형 고용체 전극 형성을 위한 구조-화학 관계

본 논문에서 소개하는 전략들은 리튬 또는 소듐 이온 전지(sodium-ion batteries, SIBs)에 음극 소재로 활용되는 금속 화합물 중에서 특히 전이금속 인화물(transition metal phosphide, TMP)에 대한 예시로 설명되지만, 관련 개념들의 적용처가 인화물 소재에만 국한되는 것은 아니다. TMP 소재의 경우 전이금속 양이온과 P 음이온으로 구성된 화합물로 이온 결합성 산화물의 산소 음이온과 비교했을 때 P 음이온이 다양한 원자를 가질 수 있기 때문에 다양한 조성 및 결정 구조를 형성할 수 있다. 또한,  $Li^+$  또는  $Na^+$ 와의 전기화학적 반응 전위가 다른 화합물에 비해 훨씬 낮기 때문에 (그림 1) 음극 소재로 적용되었을 때 고전압을 통한 고출력 특성을 나타내기 적합하다. 특히, 낮은 반응 전위를 내는 리튬 이온 전지의 흑연과 실리콘 음극 소재들이 소듐 이온 전지에 적용되는 데 문제가 많기 때문에, 그 대체재로 인화물 소재에 많은 관심이 집중되고 있다.

반응 전위 측면 이외에도 전환 반응 시 P 음이온은 총 3개의  $Li^+$  또는  $Na^+$ 와 반응하여  $Li_3P$  또는  $Na_3P$ 를 형성하게 되는데 이는 2개의 이온 반응을 하는 산화물( $Li_2O$  또는

$Na_2O$ ) 및 황화물( $Li_2S$  또는  $Na_2S$ ), 그리고 1개의 이온 반응을 하는 불화물( $LiF$  또는  $NaF$ )에 비해 많은 수의 이온을 저장하기 때문에 이론 용량 역시 큰 물질군으로 분류된다. 추가적으로, 전환 반응 음극 소재의 고질적인 문제점인 전압 이력(voltage hysteresis) 현상 역시 다른 화합물에 비해 훨씬 낮은 장점이 있다 [15,16].

상기와 같은 여러 장점이 있는 TMP 음극 소재 중 다른 전기화학 반응 메커니즘(삽입, 합금 또는 전환 반응)을 보이는 소재 간에 형성된 치환형 고용체로부터 하이브리드 에너지 저장 메커니즘을 보이기 위해서는 특정한 구조-화학적 관계를 만족해야 한다. 먼저, 소재의 특성 조절 범위를 넓게 확보하기 위해서는 넓은 조성 범위에서 치환형 고용체를 형성할 수 있어야 하고, 두 이종 반응 소재가 동일한 결정 구조(isostructure)이거나 혹은 유사한 결정 구조 관계를 가져야 한다.

그림 2(a)은 전이금속 인화물(transition metal phosphide, TMP) 중 주기율표상 4족의 Ti부터 10족의 Ni로 이루어진 transition metal monophosphide (TM:P=1:1)의 결정구조를 나열한 것이다. 주기율표 순서에 따라서 결정 구조를 구성하는 전이금속 이온의 반경과 구조의 반응열(formation enthalpy)이 특정한 관계성을 가지며 그에 따라 결정 구조가 Hexagonal 구조(TiP 및 VP, space group:  $P6_3/mmc$ )부터 Orthorhombic (CrP, MnP, FeP 및 CoP, space group:  $Pnma$ ), 그리고 또 다른 orthorhombic 구조(NiP, space group:  $Pbca$ ) 순으로 변하는 관계를 나타낸다 [17].

TMP를 구성하는 전이금속의 종류에 따라서,  $Li^+$  또는  $Na^+$ 과의 전기화학 반응 메커니즘이 삽입, 합금 또는 전환 반응으로 달라지는 거동(그림 2(a))은 TMP의 결정구조 및 화학적 특성과 관계가 있다. 주기율표 상 각 4족의 Ti와 5족의 V로 이루어진 TiP, VP 구조는 전이금속의 큰 이온 반경으로 인해, 결정 구조 내에  $Li^+$ 이 삽입되기에 충분한 크기의 프리즘 자리(prismatic site)가 형성되어 있고 전이금속 이온의 전기음성도 역시 높아  $Li/Li^+$  반응 전위까지 구조의 변화 없이  $Li^+$  삽입 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다 [그림 2(b)] [18]. 반면, 주기율표 상 오른쪽 쪽의 전이금속으로 갈수록 전이금속 이온의 반경이 줄어들고 전기음성도가 감소하여 전이금속의 환원이 더 유리해지는 구조를 형성하면서 MnP에서는  $Li^+$ 과 반응 시 Mn-P 간 결합이 유지되지만, 결정 구조가 변화하는 합금 반응(Li-Mn-P 결합)이 일어나게 된다 [그림 2(c)] [11]. 이후 더 오른쪽 쪽인 Fe, Co, 그리고 Ni 순으로 이동하게 되면 TM-P 간 결합이 끊어지면서 전이금속 이온이 중성의 금속 상태( $TM^0$ )로 환원되고 P는  $Li^+$ 과 반응하여  $Li_3P$ 를 형성하는 전

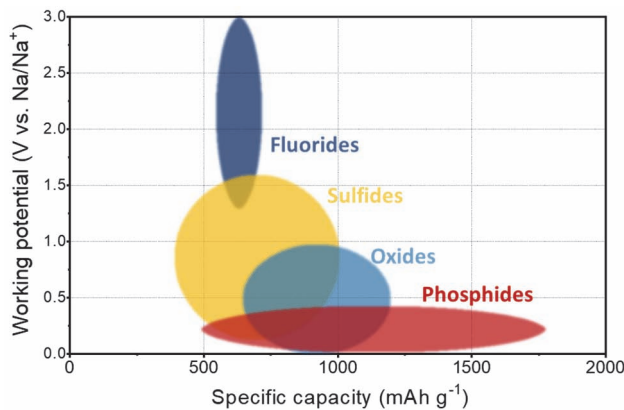
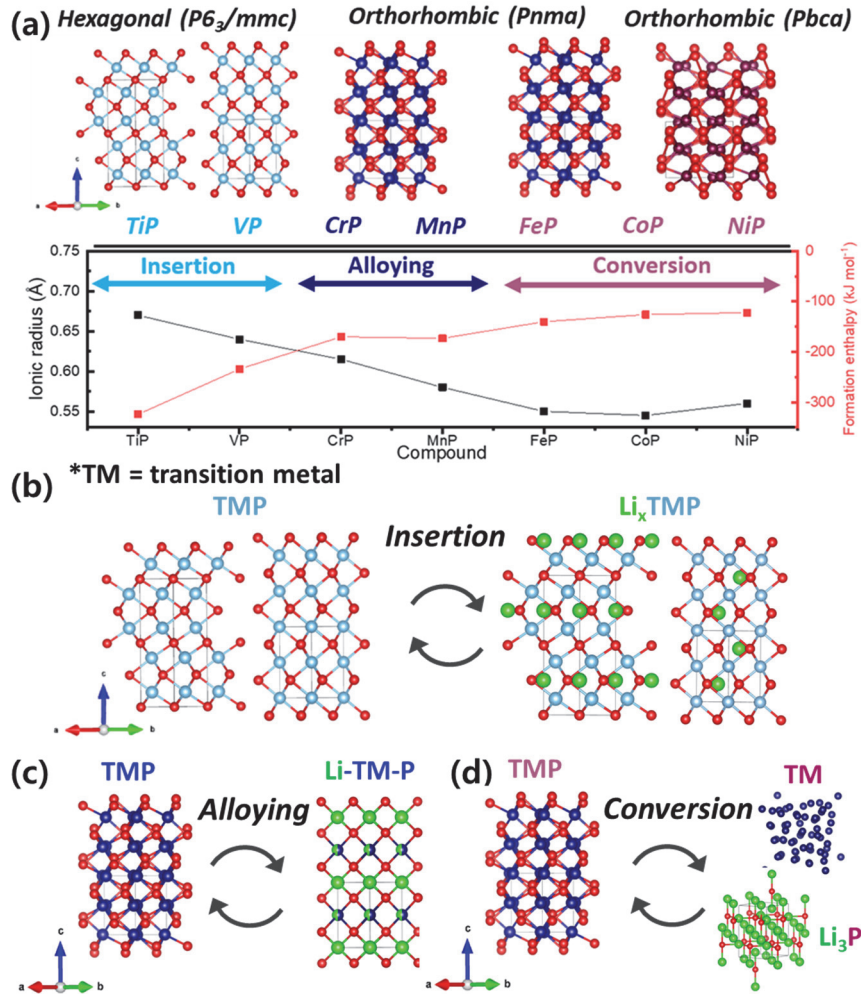


Fig. 1. Specific capacities and working potentials (V vs.  $Na/Na^+$ ) for different classes of anode materials for SIBs.



**Fig. 2.** (a) Crystal structure, ionic radius of transition metal (TM), and formation enthalpy of various 1st row transition metal monophosphides (TM = Ti - Ni). Schematic illustration of three main energy storage mechanism as (b) insertion, (c) alloying, and (d) conversion reactions.

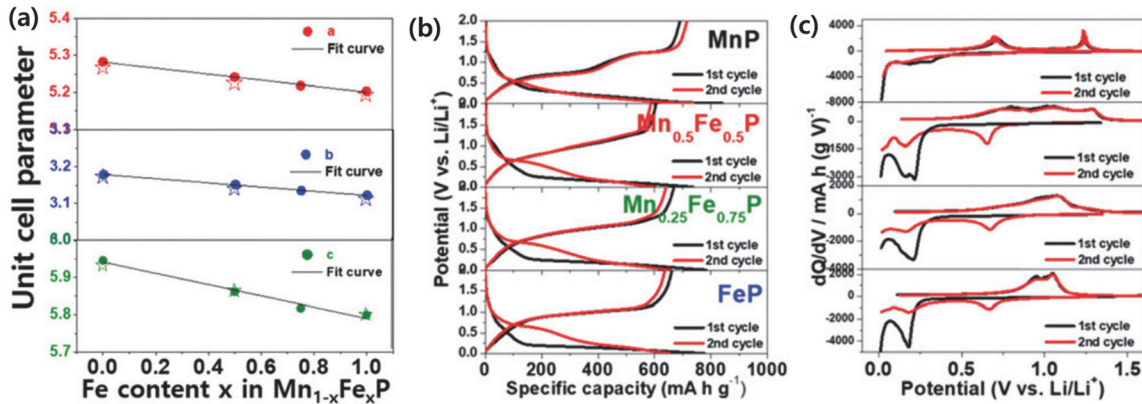
환 반응 메커니즘을 보이게 된다 [그림 2(d)] [11,19,20]. 따라서 MnP, FeP, CoP 등의 화합물은 동일한 결정 구조를 띠지만, 에너지 저장 메커니즘이 합금과 전환 반응으로 다른 메커니즘을 나타내는 관계를 확인할 수 있다.

이러한 구조-화학적 관계를 활용하면 MnP와 FeP를 이용, 합금/전환 반응이 공존할 수 있는 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 치환형 고용체를 합성할 수 있고 이를 통해 각 이종 물질(end member, MnP 및 FeP)의 고유 단점을 보완할 수 있다 [11]. 또한 동일한 결정 구조는 아니지만, 합금 반응의 MnP 구조와 삽입 반응의 TiP, VP, MoP 구조는 3차원적으로 유사한 결정구조 배열을 가지고 있기 때문에 특정 고용도를 가지는 고용체 제작이 가능할 수 있고 이를 통해 특정 향상을 기대할 수 있다 [12].

### 3. 양이온 치환형 고용체

#### 3.1 합금/전환 반응용 양이온 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P

상기와 같은 연구 배경을 가지고 2018년 서울대학교에서 하이브리드 합금/전환 에너지 저장용 양이온 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 소재가 개발되었다 [11]. 사실, 합금/전환 반응 간 소재의 융합은 이전에도 이루어진 적이 있는데, 바로 전환-합금 재료(conversion-Alloying Materials, CAMs)라고 하여 Li<sup>+</sup>와 합금 반응을 하는 금속 원소(e.g., Zn, Sn 등)를 포함하는 삼성분계 산화물(e.g., ZnTM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 SnTM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등)이 그 예시이다. 이 재료의 경우 Li<sup>+</sup>와



**Fig. 3.** (a) Refined lattice parameters, (b) galvanostatic discharge/charge profiles, and (c) corresponding differential capacity plots (DCPs) of Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P (x=0.0, 0.5, 0.75, and 1.0) electrodes [ $\star$  in (a) is the lattice parameter from ICDD] [11].

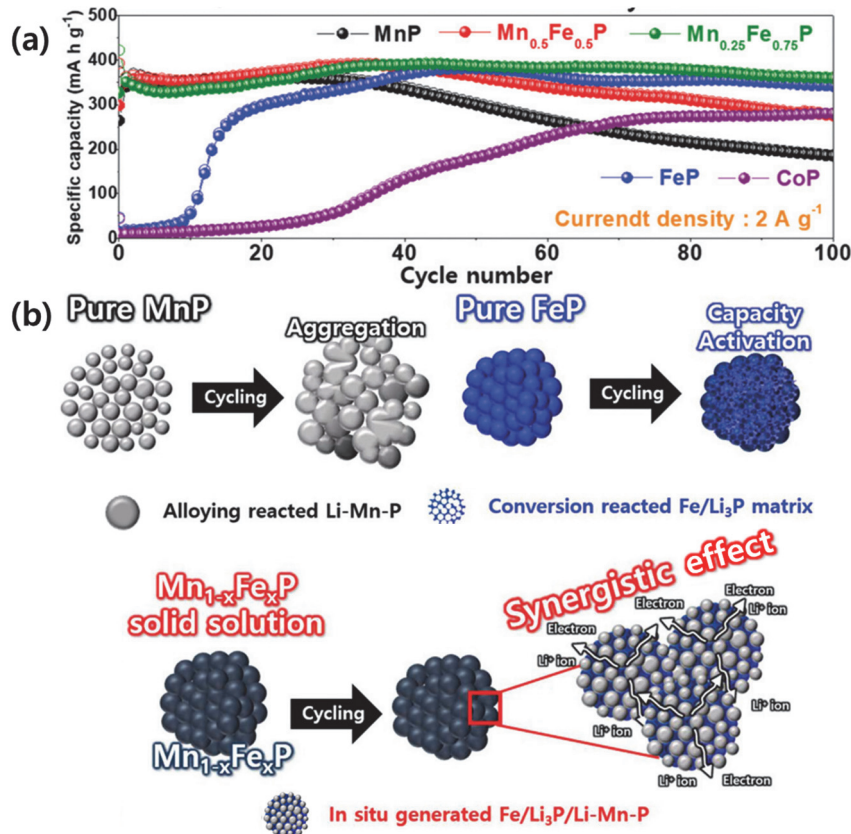
반응할 때 in-situ 형태로 단계적인 전기화학 반응을 거치면서, 합금 반응 금속과 Li<sup>+</sup>의 합금 반응 이후 남게 되는 TM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 소재의 전환 반응으로 합금/전환 반응을 보이며 이를 통해 향상된 특성이 발현된다 [21,22]. 하지만 이 소재의 경우, 치환형 고용체 형태가 아닌 화합물 성분들의 화학양론 비율, 즉 조성이 특정되어 있는 삼성분계 화합물이기 때문에 성분비(조성) 조절을 통해 발현되는 전기화학 반응 메커니즘의 비율 조절이 어려워 특성 변화가 불가하다는 한계점을 지니게 된다.

반면 서울대학교에서 연구된 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 고용체의 경우, 동일한 결정구조를 가지는 두 이종 물질 MnP와 FeP를 기반으로 하여 전 조성 범위에서 고용체 성분 비 변화가 가능하고 그에 따른 합금/전환 반응 기여도 조절을 통해 특성 조율이 가능하다. 아래 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 다양한 조성의 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 고용체 분말이 기계화학적 합성 (mechanochemical synthesis)법 중 하나인 고에너지 볼 밀링(high energy ball milling)을 이용하여 합성되었다. Synchrotron X-ray 구조 분석 결과, x=0.0, 0.5, 0.75, 그리고 1.0 조성에서 orthorhombic 구조의 격자 상수 a, b, c가 조성에 따라 선형적으로 변화하는 것이 확인되었다. 이는 이온 반경이 상대적으로 작은 Fe<sup>3+</sup> 이온(0.55 Å, CN=6)이 Mn<sup>3+</sup> 이온(0.58 Å, CN=6)을 치환하면서 생기는 변화로, 조성 변화에 따라 격자 상수 변화가 선형적인 Vegard's 법칙을 따르는 점으로 볼 때 전을 고용체 (complete solid solution)가 합성되었음이 확인되었다. 각 조성의 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 치환형 고용체(x=0.0, 0.5, 0.75, and 1.0) 전극에서는 전기화학 충/방전 반응 시 첨가된 전이금속 성분 비율에 가까운 합금 및 전환 반응의 기여도가 확인되었다 [그림 3(b), (c)].

상기 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 치환형 고용체는 각 양쪽 끝 조성의 화

합물인 MnP (x=0.0)와 FeP (x=1.0)와 비교했을 때, 2 A g<sup>-1</sup>의 고속 충-방전 속도에서 가장 두드러진 전기화학 특성 차이를 보였다 [그림 4(a)]. 합금 반응의 MnP 소재의 경우, 충-방전 과정에서 일어나는 부피 변화와 그에 따른 입자간 응집으로 인해 전기화학 반응의 저항이 크게 증가하여 수명 특성이 감소하는 단점을 보였다. 반면 전환 반응의 FeP 소재의 경우, 화합물을 구성하는 Fe<sup>3+</sup> 이온의 환원 과정(Fe<sup>3+</sup>+3e<sup>-</sup>→Fe<sup>0</sup>)과 음이온 P<sup>3-</sup>와 Li<sup>+</sup> 간 전환 반응(3Li<sup>+</sup>+P<sup>3-</sup>→Li<sub>3</sub>P)에 대한 동역학적(kinetics) 저항요소로 인해 반응 초기 Li<sup>+</sup>과의 전환 반응이 완전히 진행되지 못하고 충-방전 사이클이 반복되면서 점진적으로 반응이 진행되는 용량 활성화 거동(capacity activation)을 보이는 단점이 있다. 이러한 용량 활성화 거동은 주로 고속 충-방전에 필요한 높은 전류밀도에서 보이는 현상이고 FeP 소재 뿐만 아니라 유사한 전환 반응 메커니즘 음극 재료인 CoP 소재에서도 관찰되는[그림 4(a) 내 보라색 데이터] 전환 반응 고유의 단점이라고 할 수 있다. 이처럼, 고속 충-방전 속도에서 각기 고유한 단점을 가지는 합금 반응의 MnP와 전환 반응의 FeP를 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 치환형 고용체로 형성하게 되면, x=0.5 조성[그림 4(a) 내 빨간색 데이터]에서 용량 활성화 거동이 사라지는 것을 확인할 수 있고 수명감소 속도 역시 순수한 MnP 전극[x=0.0, 그림 4(a) 내 검은색 데이터] 대비 개선되는 거동을 확인할 수 있다. x=0.75로 고용체 조성을 최적화하는 경우에는 용량 활성화 거동과 수명 감소 거동을 약 100 cycle까지도 안정적으로 개선하는 결과를 얻을 수 있다 [그림 4(a) 내 초록색 데이터].

상기와 같은 전극 물질 고유 단점의 완화 효과는 물리적으로 혼합된 MnP/FeP 복합체 전극에서는 관찰할 수 없는 형태로써 [11], 치환형 고용체 형성을 통해 해결할 수 있는 고유한 특성임이 확인되었다. Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P 고용체 구조 내



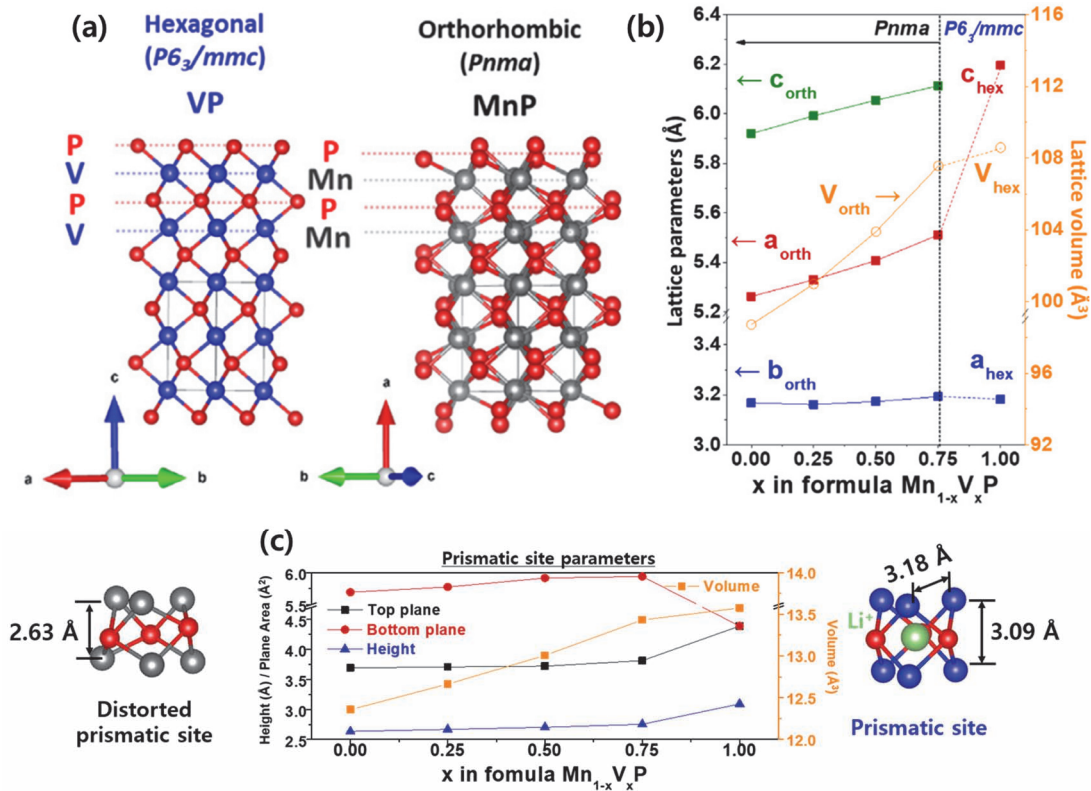
**Fig. 4.** Cycling performance at a current density of (a) 2 A g<sup>-1</sup> for Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P and CoP electrodes and (b) schematic illustration for the discharged state of MnP, FeP, and Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P electrodes [11].

원자 단위에 가깝게 혼합되어 치환 고용된 Fe<sup>3+</sup> 이온은 lithiation 반응 시 고용체 내에서 먼저 전환 반응을 일으켜 Fe<sup>0</sup>/Li<sub>3</sub>P의 전기 및 이온 전도성 매트릭스(matrix)를 형성할 수 있고 그 이후 매트릭스 사이에 존재하는 Mn-P<sub>6</sub> 성분들과 합금 반응을 일으켜 합금 반응 시 발생하는 부피 팽창과 입자 간 응집을 완화하는 효과를 통해 수명 특성 감소를 해결한다. 또한, 입자 표면부터 벌크 입자 내부로 순차적으로 일어나는 전환 반응의 경우, 합금 반응 성분이 구조 내 존재함으로써 상대적으로 향상된 이온 및 전자의 이동이 가능하고 합금 반응 시 발생하는 입자의 부피 팽창으로 인해 1차 입자 사이에 전해질 침투를 용이하게 하여 용량 활성화 거동 없이 완전히 전환 반응하는 특성을 달성할 수 있는 것으로 보인다 [그림 4(b)].

### 3.2 합금/삽입 반응용 양이온 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P

상기 3.1절의 합금/전환 반응용 양이온 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>P의 성공적인 도입을 통해 각 전기화학 반응 소재

의 고유 단점을 효과적으로 보완하는 방법이 제시되었다. 이에, 고용량 특성을 보이는 MnP 및 FeP의 두 메커니즘 간 조합인 합금/전환 반응이 아닌 더 실용적인 조합이 될 수 있는 합금/삽입 반응용 양이온 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P가 연구되었다 [12]. 치환형 고용체 Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P의 경우 상대적으로 부피 팽창이 크고 전극 안정성이 낮은 합금 반응 소재 MnP의 단점을 보완하기 위해 부피 변화가 거의 없고 전극 안정성이 높은 삽입 반응 전극 소재 VP를 도입한 내용이다. 그림 5(a)에 나타난 것처럼 삽입 반응 물질로 알려진 VP는 Hexagonal 구조로 P6<sub>3</sub>/mmc의 공간군(space group)을 가지고 합금 반응 물질로 알려진 MnP는 Orthorhombic 구조로 Pnma의 공간군을 가지지만, 3차원적인 전이금속 양이온과 P 음이온의 배열이 매우 흡사한 구조적 관계가 있다. 그림 5(b)에 나타나듯이 Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P 치환형 고용체를 합성할 경우 x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75 조성에서 Pnma 공간군의 치환형 고용체를 구성하는 격자 상수 a, b, c가 조성 변화에 따라 선형적으로 변하는 Vegard's 법칙을 따르는 것이 Rietveld refinement 구조분석법으로 확인되었다. 또한, Li<sup>+</sup> 이온의 삽입 반응이 일어나는 프



**Fig. 5.** (a) Crystal structures of VP and MnP, (b) Rietveld refined lattice parameters, and (c) prismatic site parameters of  $Mn_{1-x}V_xP$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1.0$ ) [12].

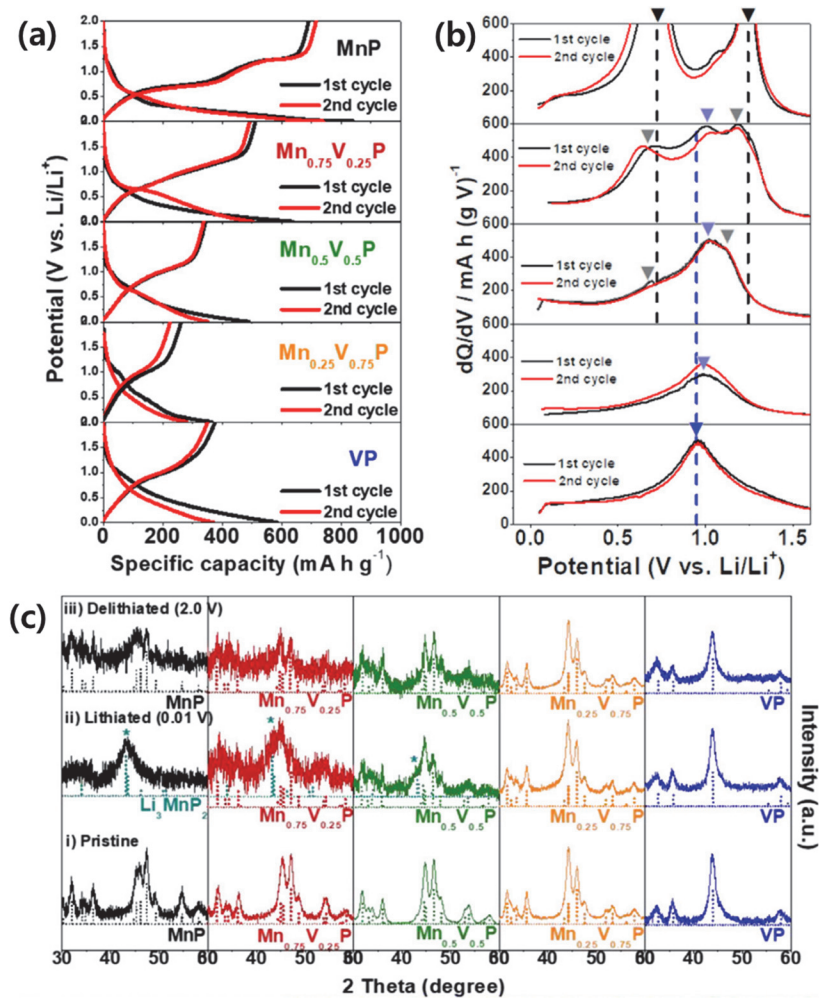
리즘 자리(prismatic site) 변화를 확인해 보면,  $Mn_{1-x}V_xP$  구조 내 이온 반경이 큰 V 이온의 치환량이 늘어날수록 프리즘 자리 부피가 증가하는 경향이 확인된다 [그림 5(c)].

상기와 같이  $Mn_{1-x}V_xP$  결정 구조 내 V 이온 치환에 따라 생긴 결정 구조의 변화가 에너지 저장 메커니즘에 미친 영향을 이해하기 위해 각 조성별 전극에 대해  $Li^+$  충/방전 반응 및 ex-situ XRD 구조 분석이 수행되었다.  $Mn_{1-x}V_xP$  조성에 V 치환량이 증가할수록 합금/삽입 반응 중 삽입 반응의 기여도가 증가하는 것이 확인되었고  $x=0.75$  조성부터는 순수하게 삽입반응만 일어나는 전기화학적 거동과 그에 상응하는 XRD 피크들이 확인되었다. 이는  $Mn_{1-x}V_xP$ 의 조성 변화에 따른 결정 구조 변화로 하이브리드 합금/삽입 전기화학 반응이 일어났음을 확인시켜 준다 [그림 6(a)~(c)].

특히, 합금/삽입 반응의 기여도 조절에 의해 발현되는 가역 용량 및 수명 특성이 가장 우수할 것으로 기대되는  $x=0.25$  조성 전극의 경우, 하이브리드 합금/삽입 반응이 일어나는 영역이 수 nm 스케일 내라는 것이 원자 분해능의 투과 전자 현미경으로 분석되었다 [그림 7(a)~(c)]. 이는, 합금 및 삽입 반응된 상들의 결정 구조가 3차원적으로

유사한 결정학적 구조 관계를 가짐으로써 [그림 7(d)], 고용체 내에 합금/삽입 반응된 두 화합물을 수 nm 단위에서 혼합된 형태로 형성할 수 있고, 충전 시 다시 초기 구조로 돌아갈 때 수반되는 이온의 이동과 재배열에 수반되는 저항을 최소화하였기 때문에 우수한 가역성(수명 특성)을 보일 수 있는 것으로 이해된다.

상기 에너지 저장 메커니즘의 변화에 따라서 수명 특성이 짧은 합금 반응 MnP 전극에 V 이온을 치환한 고용체 전극 소재들에서 괄목할 만한 수명 특성의 향상이 구현되었다 [그림 8(a)]. 전극 구조를 안정화하기 위해 필요한 삽입 반응의 기여도가 너무 클 경우 전극 전체의 가역 용량이 감소하기 마련이지만, V 이온 치환량이  $x=0.25$ 밖에 되지 않더라도 나노 스케일에 가까운 형태로 혼재된 합금/삽입 반응의 효과로 인해 수명 특성이 극적으로 향상되었음이 확인되었다.  $1 \text{ A g}^{-1}$ 의 높은 충-방전 속도에서 합금 반응 MnP 입자와 삽입 반응 VP 입자를 3:1 원자비로 혼합한 복합체 전극의 경우 약  $400 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 용량 특성을 약 30 사이클가량 유지하지 못한 반면, 같은 Mn:V 원소비를 가지는  $Mn_{1-x}V_xP$  ( $x=0.25$ ) 치환형 고용체로 형성할 경우 약 5,000 사이클까지  $320 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 유지하는 특

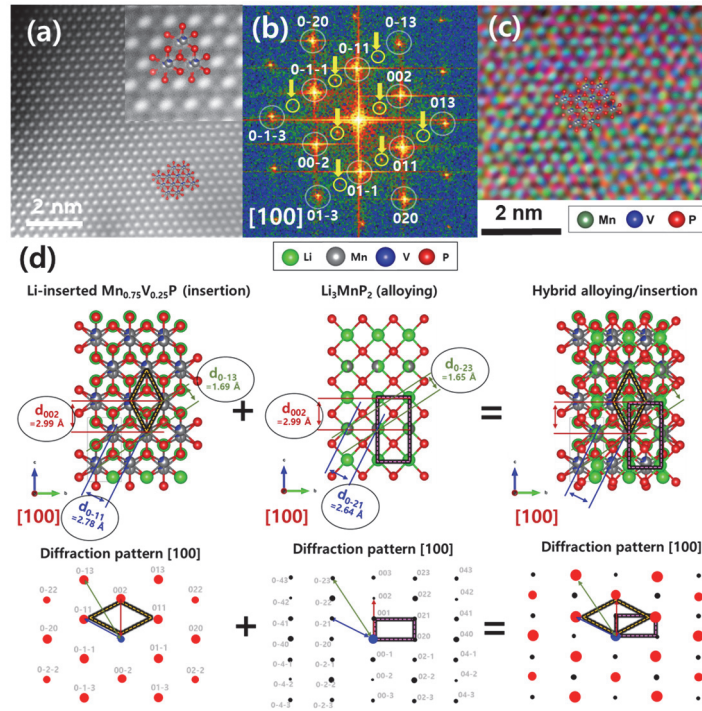


**Fig. 6.** (a) Galvanostatic discharge/charge voltage profiles and (b) corresponding differential capacity plots, and ex-situ XRD patterns for (i) pristine, (ii) fully lithiated (0.01 V vs. Li/Li<sup>+</sup>), and (iii) delithiated (2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) states of Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0) electrodes [12].

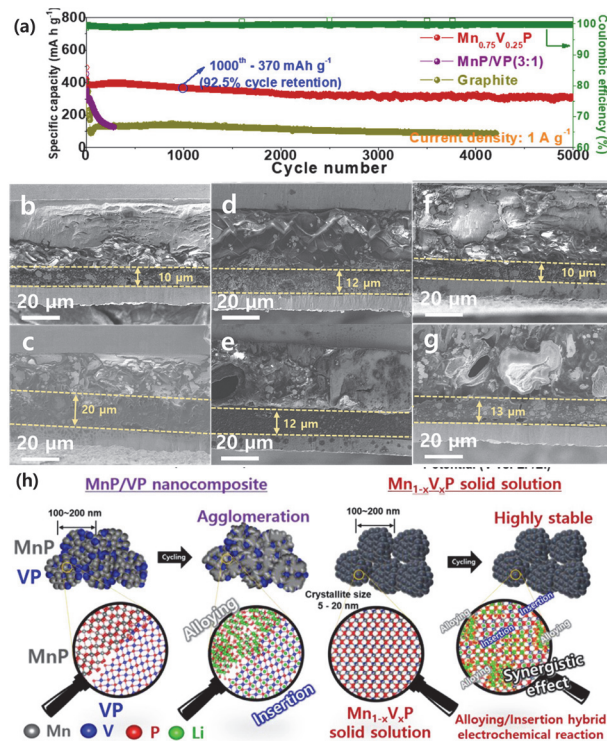
성 향상을 나타낸다. 이 가역 용량 수치는 같은 전류밀도에서 충-방전된 흑연 소재의 가역 용량(약 100 mA h g<sup>-1</sup>)에 비해 약 3배가량 높은 수치이다.

전극 구조 안정성 향상의 원인을 분석하기 위해 Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P (x=0.0, 0.25, and 1.0) 전극들을 완전 충전 상태로 만들고 이온 빔 단면 가공장치를 이용해 전극의 단면 샘플을 제작하여 SEM 분석한 결과, 충전 전의 전극 두께 대비 충전 후 약 2배가량 두께가 증가하는 합금 반응 MnP 전극에 비해 [그림 8(b), (c)], 삽입 반응 VP 전극은 두께에 큰 변화가 없었고 [그림 8(d), (e)] Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>P (x=0.25) 전극은 MnP 전극의 약 70%의 가역 용량을 보이면서도 전극 두께 팽창률은 30% 수준에 그쳐 훨씬 안정적인 전극 구조의 유지가 가능함을 보여주었다 [그림 8(f), (g)].

상기 결과들을 종합하여 볼 때, 물리적으로 혼합된 복합체 전극에서는 그를 구성하는 각 물질의 부피 변화를 완화하는 데 한계가 존재하는 반면, 치환형 고용체를 형성할 경우 나노 스케일의 복합적인 분포로 인해서 부피 팽창 및 열화 메커니즘 완화를 효과적으로 유도하여 안정적인 전극 구조 유지가 가능함을 확인하였다 [그림 8(h)]. 특히, 관찰된 특성 거동은 이종 원소의 치환 고용에 따른 결정구조 변화에서 기인한 결과이기 때문에 MnP-VP와 유사한 구조 관계를 가지는 삽입 반응 물질 MoP의 Mo<sup>3+</sup>를 MnP 구조 내 Mn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>P (x=0.25 and 0.5) 형태로 치환하더라도 유사한 메커니즘 및 효과를 기대할 수 있음이 추가적으로 확인되었다 [12].



**Fig. 7.** (a) HAADF STEM image, (b) corresponding FFT pattern, and (c) EDS mapping images of combination of Mn, V and P K for fully lithiated  $Mn_{0.75}V_{0.25}P$  electrode. (d) Crystal structure illustration and diffraction pattern of aligned along the [100] direction for Li-inserted  $Mn_{0.75}V_{0.25}P$ ,  $Li_3MnP_2$ , and hybrid alloying/insertion phases, respectively [12].



**Fig. 8.** (a) Long-term cycle performance of  $Mn_{1-x}V_xP$  ( $x=0.25$ ), MnP/VP (3:1), and commercial graphite electrodes at  $1 \text{ A g}^{-1}$ , (b) cross sectional SEM images before cycle and fully lithiated state for (b,c) MnP, (d,e) VP, and (f,g)  $Mn_{0.75}V_{0.25}P$  electrodes, respectively, and (h) schematic illustration for the cycling behavior of MnP/VP mixture and  $Mn_{0.75}V_{0.25}P$  solid solution electrodes [12].

### 3.3 전환 반응 양이온 치환형 고용체 $Mn_{1-x}M_xP_4$ ( $M = V$ 또는 $Fe$ )

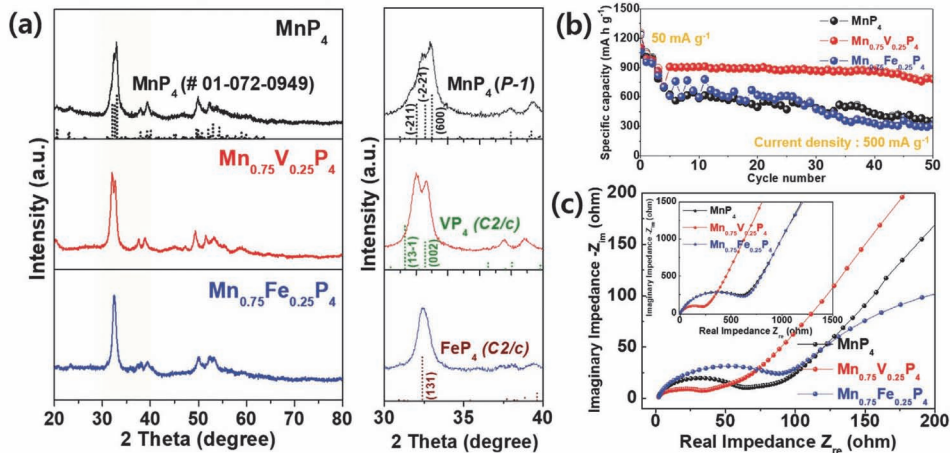
이번 파트에서는 고용체 구조 내 양이온 치환에 의해 에너지 저장 메커니즘을 변화시키는 것이 아닌 결정 구조의 변화를 통해 전기적 특성을 향상시켜 전기화학 반응 시 저항을 줄이는 접근에 대한 예시를 살펴본다. 먼저, 리튬 이온 전지의 성공적인 상용화와 전기자동차 등 대용량 에너지 저장 장치로의 활용에 의해 리튬 양극재(cathode)를 합성하는 데 필요한 리튬 원료인 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ) 또는 수산화 리튬( $LiOH$ )의 가격이 수년 사이 급등하고 있고, 향후 원료 가격의 불안정성이 예상되고 있다 [23]. 이에 리튬 원료의 대체재에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있는데 리튬과 유사한 물리화학적 성질을 가지면서도, 그 원자재가 매우 값싼 소듐 이온 전지가 큰 관심을 받고 있다 [24,25]. 소듐 이온 전지의 현 문제점으로는 상대적으로  $Li^+$ 에 비해 부피가 크고 무거운  $Na^+$ 을 전극 소재 내에 저장함으로써 발생하는 전지의 에너지 밀도 감소이다. 특히 고용량의 실리콘( $Si$ , 이론 용량:  $4,200 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 음극을 도입하는 기존의 리튬 이온 전지 대비, 소듐 이온 전지에서  $Si$ 의 이론 용량이 약 1/4 정도( $954 \text{ mAh g}^{-1}$ ) [26]에 못 미치기 때문에 고용량 음극 소재를 개발하는 것이 시급한 과제 중 하나이다.

현재 소듐 이온 전지에서 차세대 고용량 음극 소재 물질로 금속 인화물(metal phosphide)이 연구되고 있으며 최근, 서울대학교 연구팀에서 소듐 이온 전지용 고용량의 전환반응 전극 소재  $MnP_4$  (이론 용량:  $1,800 \text{ mAh g}^{-1}$ )가 연구 개발되었다 [13].  $MnP_4$  소재는 리튬 또는 소듐 이온 전

지용 음극 소재로 적용될 때 전환 반응 메커니즘(그림 2(d))을 보이는 것으로 분석되었다( $Li^+$ 와 반응 시:  $MnP_4 + 12Li^+ + 12e^- \rightarrow Mn^0 + 4Li_3P$ ,  $Na^+$ 와 반응 시:  $MnP_4 + 12Na^+ + 12e^- \rightarrow Mn^0 + 4Na_3P$ ). 이처럼, 고용량의 phosphide 물질 개발을 위해서는  $Li^+$  또는  $Na^+$  이온들과 redox 반응을 하는 Phosphorus (P)의 함량을 높여야 하는데 P-rich 한 상들의 경우 일반적으로 전기 전도성이 크게 떨어져 충-방전 중 발생하는 전기적 저항이 상당히 큰 문제가 된다. 이러한 문제에 대해 전극 구성 입자의 나노 사이즈화 및 카본 계열의 전도성 물질과 물리적 복합체를 형성하는 등의 공학적 접근이 시도되고 있지만 충-방전 과정에 발생하는 1차 입자의 내부 저항을 줄이는 데 한계점이 존재하였다.

서울대학교 연구팀은, 이런  $MnP_4$  소재에 이종의 전이금속을 치환 고용하여 고용체 1차 입자 자체의 물리화학적 성질 변화를 유도하였다.  $Mn_{1-x}TM_xP_4$  ( $TM = V$  or  $Fe$ ) 조성에서  $x=0.25$ 로 고용시키는 경우 모재인 Triclinic  $MnP_4$  상의 XRD 주 피크에 해당하는  $33^\circ$  부근 피크가 치환을 시킨 원소(V 또는 Fe)로 구성된  $VP_4$ 와  $FeP_4$  구조와 비슷한 개형으로 변화하는 거동이 확인되었다 [그림 9(a)]. 각  $VP_4$ ,  $FeP_4$  구조들은 같은 Monoclinic (space group:  $C2/c$ ) 구조이며 이를 구성하는 구조 단위체 V- $P_6$ 와 Fe- $P_6$  polyhedral 특성에 따라 화합물이 금속성 혹은 반도체성 특징을 가지는 물질로 알려져 있다 [27].

금속성을 나타내는  $VP_4$  구조와 유사한 결정 구조 변화를 한  $Mn_{1-x}TM_xP_4$  ( $TM=V$ ,  $x=0.25$ ) 전극을 소듐 이온 전지로 적용 시 고속 충-방전 속도에 해당하는  $500 \text{ mA g}^{-1}$



**Fig. 9.** (a) XRD patterns, (b) cycling performance at a current density of  $500 \text{ mA g}^{-1}$  with activation of 3 cycles at  $50 \text{ mA g}^{-1}$ , and (c) nyquist plots after 50 cycles (inset figure for pristine state) for  $MnP_4$  and  $Mn_{0.75}TM_{0.25}P_4$  ( $TM = V$  and  $Fe$ ) electrodes, respectively [The reference peaks for  $MnP_4$  (ICDD # 01-072-0949, black dash line),  $VP_4$  (ICDD # 01-077-0262, green dash line), and  $FeP_4$  (ICDD # 01-079-0486, brown dash line) are included in (a)] [13].

의 전류 밀도에서 약 909 mAh g<sup>-1</sup>의 높은 가역 용량을 나타내었고 50사이클까지 800 mAh g<sup>-1</sup>을 유지하는 특성 거동을 보였다 [그림 9(b)]. 이는 기존에 금속 인화물 소재와 카본 계열의 전도성 소재와 물리적 복합체를 형성하여 제작한 전극에서 획득한 고속 충-방전 용량보다 훨씬 우수한 수치로써, 고용체 phase 자체에서 발생하는 전기적 저항을 줄여서 얻은 결과로 해석된다 [그림 9(c)]. 하지만 상 조절에 의해 발생할 결정 구조의 변화가 고용체 phase의 전기적 특성 변화뿐만 아니라, Na<sup>+</sup> 저장 시 전극 입자의 벌크 내 이온 저장 또는 표면 저장의 비율에 변화가 관찰되었고, 이 변화의 기원 또는 국소 구조의 변화가 실제 Mn, V 또는 Fe 이온들의 redox 반응에 어떤 영향을 주었는지에 대해서는 X-ray 흡수 분광학 등을 활용한 추가 분석 연구가 필요해 보인다.

#### 4. 음이온 치환형 전환 반응 고용체 NiP<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub>

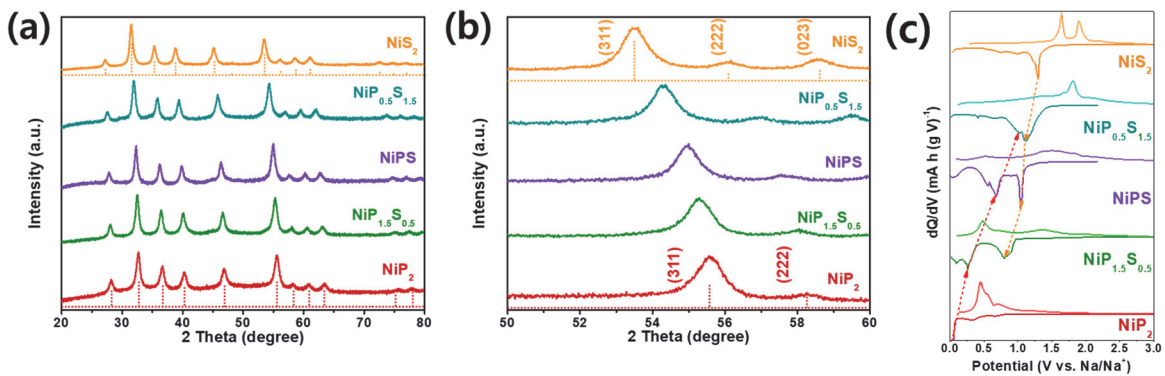
본 장에서는 앞의 3장에서 소개된 양이온 치환 고용을 통해서 Li<sup>+</sup> 또는 Na<sup>+</sup> 이온과의 전기화학 반응 메커니즘을 조절하거나, 음극 소재의 결정 구조 및 전기적 특성을 변화시키는 전략과 다르게, 음이온 치환 고용을 통해서 redox 반응 전위를 조절하는 전략에 대해 소개한다. 양이온 치환 고용의 경우에도 실제 Li<sup>+</sup> 또는 Na<sup>+</sup>과 반응을 하는 음이온의 최인접 거리 주변 분위기가 변하는 것이기 때문에 redox 반응 전위가 변하긴 하나 그 변화폭이 다소 적고, 직접적으로 전기음성도가 다른 음이온 종류를 치환하는 것보다 효과가 크지 않다.

앞의 3.3절에서 소개된 소듐 이온 전지 시스템의 문제 중 또 다른 한 가지는 이온 반경이 큰 Na<sup>+</sup>이 전극재 입자

내부를 이동할 때 저항이 크게 발생하면서 충-방전 시 전압 강하(분극, polarization)가 크게 일어나게 되고 이로 인해, 주어진 전압 범위(operating potential window) 내에서 충분히 전극 입자가 충-방전되지 못하는 문제가 발생한다 [14]. 이로 인해 리튬 및 소듐 이온 전지에서 같은 에너지 저장 메커니즘을 가지는 음극 재료(anode material)가 같은 전류 밀도로 충-방전되었을 때 소듐 이온 전지에서 구현되는 가역 용량이 리튬 이온 전지에서 구현되는 가역 용량의 50~60% 수준에 미치는 이유가 이러한 기원에 큰 영향을 받는다고 볼 수 있다. 이는, 소듐 이온 전지용 음극 소재가 가지는 고유의 단점이자 문제점이라고 볼 수 있는데, 입자의 나노 사이즈화 및 카본 계열과의 복합체 형성만으로 상기 제시된 문제를 해결하는 데 한계가 존재한다.

이러한 문제점은 특히, Na<sup>+</sup>의 저장 반응 전위가 낮아 음극으로써 장점이 되는 금속 인화물 소재에 더 치명적으로 작용하는데, 방전 반응 전위(discharge potential)가 반응 전압 범위의 최하단(0 V vs. Na/Na<sup>+</sup>) 전압에 가까울수록 반응 중 발생하는 저항 분극(polarization)에 의해 충분히 반응되기가 어렵다. 이러한 금속 인화물의 고질적인 문제점에 대해, 방전 반응 전위가 너무 높아 음극 소재로 활용되기 어렵다고 인식되는 금속 황화물(metal sulfide) 소재와 음이온 치환형 고용체를 형성하여 방전 반응 전위를 높임으로써 방전 시 전압 강하가 발생하여도 충분한 전극 반응이 진행될 수 있는 전압 영역을 확보하는 접근법이 보고되었다 [14].

리튬 및 소듐 이온 전지에서 전환 반응 음극 물질로 알려진 NiP<sub>2</sub>와 NiS<sub>2</sub> 소재들은 Pa-3의 공간군을 가지는 cubic 구조로 동일한 결정구조를 가진다. 이에, 두 조성 간의 음이온 치환형 고용체 NiP<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub>는 0<x<1의 전 조성 범위에서 치환형 고용체를 형성할 수 있고 황(S) 이온의 치환



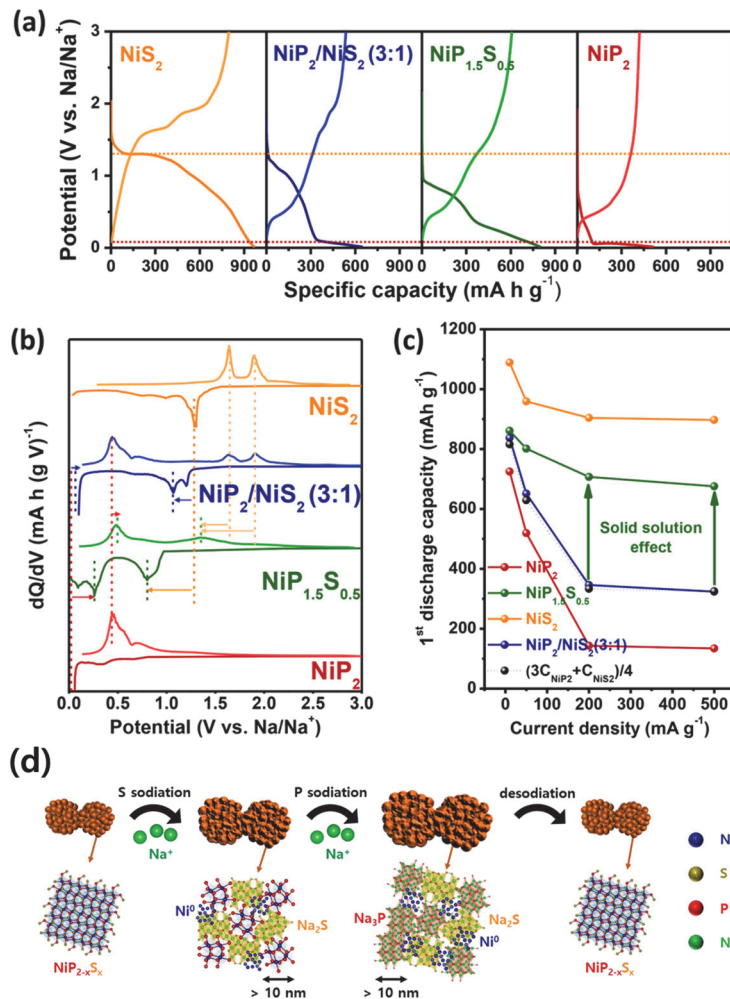
**Fig. 10.** (a) XRD patterns of NiP<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) nanopowders and (b) enlargement of the patterns in 2 theta range of 50~60° [The reference peaks for NiP<sub>2</sub> (ICDD # 01-073-0436, red dash line) and NiS<sub>2</sub> (ICDD # 01-078-4702, orange dash line) are included], and (c) 1st cycle dQ/dV plots of NiP<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) at 50 mA g<sup>-1</sup> [14].

정도  $x$ 에 따라서 XRD peak의 2 theta 값의 shift 현상이 확인되었다 [그림 10(a), (b)]. 상기 구조 변화에 따라서,  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  치환형 고용체 전극과  $\text{Na}^+$  반응 시 각 인(P)과 황 성분(S)의 redox 반응에 해당하는 전압 위치가 황 이온의 치환량  $x$ 에 비례하여 이동하는 거동이 관찰되었고, 특히, 0.1 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 에 근접하던  $\text{NiP}_2$ 의 P redox 반응 피크가  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  내  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  조성에서 상대적으로 높은 전압으로 이동됨이 확인되었다 [그림 10(c)].

상기 치환형 고용체 형성을 통해  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x=0.5$ ) 전극을 제조하여 같은 이온 수를 가지는  $\text{NiP}_2/\text{NiS}_2$  (mol 비율 3:1) 복합체 전극과 전기화학 특성 비교해 보면, 약 50  $\text{mA g}^{-1}$ 의 낮은 전류 밀도에서 P redox 반응 전위가 순수한  $\text{NiP}_2$  전극과 유사하게 나타나는  $\text{NiP}_2/\text{NiS}_2$  (3:1) 복합체 전극과 달리, 고용체 전극에서 P redox 반응 전위가 상승

된 것이 확인된다 [그림 11(a) 빨간색 점선]. 이를 통해  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x=0.5$ ) 전극에서 구현되는 가역 용량이 약  $750 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로  $\text{NiP}_2/\text{NiS}_2$  (3:1) 복합체 전극의  $600 \text{ mAh g}^{-1}$ 에 비해 향상된 것을 확인할 수 있다. 용량을 전압에 대해 미분하여 나타낸 그림 11(b)를 참고하면, 각 황과 인 redox 반응 전압의 이동 정도가 미소한 복합체 전극에 비해서,  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  고용체 전극에서 크게 이동했음이 확인됐다.

이를 통해 고용체 전극  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x=0.5$ )에서 충-방전 반응에 필요한 전압 영역을 충분히 확보하여 가역 용량이 향상되며 이러한 특성 향상의 효과는 전류 밀도가 높아질수록 더욱 커지는 것을 확인할 수 있다 [그림 11(c)]. 순수한  $\text{NiP}_2$  전극의 경우 전류밀도가 50, 100, 200, 500  $\text{mA g}^{-1}$ 으로 증가함에 따라서 발생하는 전압 강하가 더욱 커지고 그에 따라서 첫 번째 방전 용량이 720, 500, 50, 20 mAh



**Fig. 11.** (a) The 1st cycle galvanostatic discharge/charge voltage profiles, (b) corresponding  $dQ/dV$  plots at  $50 \text{ mA g}^{-1}$  and (c) the 1st discharge capacities at different current densities of the  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 2.0$ ) and  $\text{NiP}_2/\text{NiS}_2$  (3:1) electrodes. (d) Schematic illustration for the sodiation/desodiation process of the  $\text{NiP}_{2-x}\text{S}_x$  solid solution [14].

$g^{-1}$  순으로 크게 감소하게 되고 복합체 전극  $NiP_2/NiS_2$  (3:1)에서도 유사한 용량 감소 거동이 관찰된다. 하지만  $NiP_{2-x}S_x$  ( $x=0.5$ ) 전극의 경우는 상승된 P redox 전위로 인해 큰 전압 강하가 생기더라도 반응이 지속될 수 있어 방전 용량이 850, 800, 730, 700 mAh  $g^{-1}$  순으로 크게 감소되지 않는 거동을 보여 고용체 효과를 여실히 보여준다.

상기와 같은 음이온 고용체 형성의 경우 redox 반응 전압 변화에 의한 가역 용량 증가 효과 이외에도 충-방전 반복 시 수명 특성 향상 효과도 확인되었다. 충-방전 반복 시 복합체 전극  $NiP_2/NiS_2$  (3:1)에 비해 고용체 전극에서 상대적으로 안정적인 전극 구조를 나타내었고, ex-situ SEM, EIS, TEM 분석 등을 통해 확인한 결과, 수 nm 단위 내에서 반응하는 두 황과 인의 redox 반응으로 형성한  $Ni^0/Na_3P/Na_2S$  매트릭스 효과로 입자의 부피 변화를 효율적으로 완화하여 음이온 치환형 고용체 전극 소재의 우수한 수명 향상 효과를 설명한다 [그림 11(d)].

## 5. 에너지 저장용 치환형 고용체 음극 소재 미래 전망

기존에 고용량 특성을 보이는 합금 및 전환 반응 전극 소재들의 경우 입자의 나노화와 더불어 다른 에너지 저장 메커니즘의 이종 소재들 간 혹은 전도성 카본계열과의 물리적 복합체 형성을 통해 향상된 전기화학 특성이 기대되었다. 하지만 차세대 에너지 저장 시스템에서 요구되는 수준의 에너지 밀도, 수명, 그리고 고속 충-방전 특성을 만족시키기 위해서는 단순 이종 소재들 간의 복합체 형성만으로는 한계가 있을 것으로 예상된다.

최근 들어, 리튬 및 소듐 이온 전지용 음극 소재 개발 연구도 단일성분 및 이성분계 물질의 내/외적인 개질 (intrinsic/extrinsic modification) 이외에 삼성분계 혹은 다성분계로 조성의 범위가 확장되고 있다. 조성에 관계된 여러 전략 중 하나로 이 논문에서 소개된 치환형 고용체 형성에 의한 소재 개질이 에너지 저장 메커니즘, 에너지 저장 반응 전압, 또는 소재의 전기적 특성에 변화를 주는 유망한 방법이 될 수 있다. 기존의 개질 방법만으로 달성하지 못했던 소재의 특성 구현 또는 특정 소재 시스템 고유의 단점을 해결할 수 있다는 실험적 결과와 관련 연구들은 단순히 이종의 원소를 첨가하여 새로운 다성분계 소재를 전극 소재로 도입한다는 의미를 넘어서, 특정한 결정 구조-화학적 관계를 만족하면 다른 전기화학적 기능성을 효과적으로 부여할 수 있다는 점을 시사하며, 관련 후속 연구를 많이 성행하게 할 것으로 기대된다.

본 논문에서 예시로 든 양이온 치환형 고용체는 단순히

소재의 조성 조절만으로 큰 특성 변화를 유도할 수 있지만, 소재의 구조와 화학적 상태에 대한 관계 정립이 선행되어야 한다. 현재 리튬 이온 전지용 음극 소재 개발은 상업성이 뛰어난 흑연 및 실리콘 등 단일 성분 소재를 중심으로 이루어지고 있다. 기존 상용화된 소재에서 성분 및 조성이 조금 확장된 소재[e.g., 실리콘 산화물( $SiO_x$ ) 등]를 대상으로 양이온 치환형 고용체를 개발한다면 조합 가능한 여러 후보군 물질들이 존재할 것이고, 상용화에도 활용할 수 있는 개념으로 발전할 것으로 기대한다. 또한, 현재 소듐, 포타슘 이온 전지 등 차세대 전지 시스템에서 다양한 조성과 메커니즘의 전극 소재들이 연구 개발 단계에 있기 때문에 상용화 가능성이 큰 후보 물질들을 선별하여 구조 화학적 상태에 대한 정립을 선행하는 후속 연구가 필요해 보인다.

음이온 치환형 고용체 역시 리튬 이온 전지용 실리콘 산화물 음극 등 상용화에 가까운 소재들을 대상으로 적용 가능한 후보군 탐색이 필요할 것으로 생각되고, 양이온 치환형 고용체를 형성하는 방법에 비해 고용체 형성 시 고려해야 하는 조건들이 단순하기 때문에 더욱 다양한 소재군에 적용 개발될 수 있을 것으로 기대한다. 특히, 산업적 측면에서 소재의 물성이나 가격 등이 우수하지만 반응 전위가 높아 음극 소재로 활용되지 못했던 소재군들을 대상으로 새로운 연구 개발의 기회를 부여할 수 있을 것으로 기대한다.

이러한 후속 연구들이 유망한 에너지 저장 시스템들과 그를 구성하는 주요 조성의 소재들에 대해 추후 잘 이루어진다면 많은 장점을 가지고 있었지만 특정한 고유 단점으로 인해 산업적으로 적용되지 못했던 시스템 또는 소재군들을 발굴할 기회를 부여할 수 있다. 동시에, 각 전극 소재 간의 화학적 조성-결정구조-에너지 저장 메커니즘 간 유기적 상관관계에 대한 심도 있는 이해를 제공하여 차세대 에너지 저장용 전극 소재 물질 개발에 고려해야 할 중요한 주안점을 제시할 수 있을 것으로 기대한다.

## 6. 결론

본 리뷰 논문에서는 차세대 에너지 저장용 전극 소재에서 요구되는 우수한 전기화학 특성들을 달성하기 위한 전극 물질 개질 전략 중 한 가지로, 치환형 고용체 전극 소재의 제조와 전기화학적 작동원리, 그리고 특성 향상 효과에 대해 소개하였다. 크게 세 가지로 분류되는 에너지 저장 메커니즘인 삽입, 합금, 전환 반응들 중 고용량의 반응 메커니즘에 해당하는 합금 및 전환 반응의 고유한 문제점을 양이온 치환형 고용체 또는 음이온 치환형 고용체 형성을 통해 해결하는 전략들이 소개되었다.

양이온 치환형 고용체 전극 소재의 경우, 용량 특성이 우수하지만 수명 특성은 낮은 합금 반응 소재를 모재로 하여 전환 반응 소재 또는 삽입 반응 소재를 치환형 고용체 형태로 결합함으로써, 합금/전환 또는 합금/삽입 하이브리드 에너지 저장 메커니즘으로 각 메커니즘의 고유한 단점을 크게 완화한 결과를 소개하였다. 또한, 고용량의 전환 반응 소재에 유사한 결정구조의 화합물을 구성하는 이종 양이온을 치환 고용하여 국소 영역의 결정 구조를 변화시켜 상 자체의 전기적 특성을 개질하고 전기화학 반응 저항을 크게 감소시키는 결과도 소개되었다.

양이온 치환 고용을 통한 상기 두 가지 특성 개질 효과 이외에도, 음이온 치환 고용을 통해 리튬 또는 소듐 이온과 일어나는 전기화학 반응의 redox 전압을 조절하여 전지 시스템에 적절한 반응 전압 영역 확보를 통해 가역 용량을 증가시키는 전략도 소개되었다. 상기의 결과들은 각 에너지 저장 메커니즘 소재들의 화학 조성-결정 구조-전기화학 반응 메커니즘의 상관관계에 대한 이해와 활용을 통해 얻은 효과들이기 때문에 관찰된 효과와 유사한 혹은 그 이상의 특성 향상을 기대할 수 있는 재료 후보군들이 다수 존재한다. 이 논문에서 다루는 상관관계들은 더욱 심도 있는 후속 연구들을 통해 차세대 에너지 저장용 전극 소재 개발 시 고려해야 할 중요한 주안점들을 제시해 줄 수 있는 연구 분야로서 다양한 에너지 저장 시스템 및 소재 연구에 널리 응용이 가능할 것으로 기대한다.

## ORCID

Kyeong-Ho Kim

<https://orcid.org/0000-0002-5760-4599>

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2023년)에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] H. S. Das, M. M. Rahman, S. Li, and C. W. Tan, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **120**, 109618 (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109618>
- [2] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, and A. Ayob, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **69**, 771 (2017). doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.171>
- [3] B. Xiao, J. Ruan, W. Yang, P. D. Walker, and N. Zhang, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **149**, 111194 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111194>
- [4] M. R. Khalid, I. A. Khan, S. Hameed, M.S.J. Asghar, and J. S. Ro, *IEEE Access*, **9**, 128069 (2021). doi: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3112189>
- [5] C. D. Quilty, D. Wu, W. Li, D. C. Bock, L. Wang, L. M. Housel, A. Abraham, K. J. Takeuchi, A. C. Markchilok, and E. S. Takeuchi, *Chem. Rev.*, **123**, 1327 (2023). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00214>
- [6] Y. Liu, G. Zhou, K. Liu, and Y. Cui, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 2895 (2017). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00450>
- [7] G. G. Amatucci and N. Pereira, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 243 (2007). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.11.016>
- [8] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, and K. Amine, *Electrochem. Energy Rev.*, **1**, 35 (2018). doi: <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-4>
- [9] S. Chae, S. H. Choi, N. Kim, J. Sung, and J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 110 (2020). doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201902085>
- [10] H. J. Kwon, J. Y. Hwang, H. J. Shin, M. G. Jeong, K. Y. Chung, Y. K. Sun, and H. G. Jung, *Nano Lett.*, **20**, 625 (2020). doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04395>
- [11] K. H. Kim, W. S. Kim, and S. H. Hong, *Nanoscale*, **11**, 13494 (2019). doi: <https://doi.org/10.1039/c9nr02016k>
- [12] K. H. Kim, J. Oh, C. H. Jung, M. Kim, B. M. Gallant, and S. H. Hong, *Energy Storage Mater.*, **41**, 310 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.06.011>
- [13] K. H. Kim and S. H. Hong, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003609 (2021). doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202003609>
- [14] H. H. Kim, K. H. Kim, and S. H. Hong, *Chem. Eng. J.*, **455**, 140798 (2023). doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140798>
- [15] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarason, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930 (2008). doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>
- [16] M. G. Kim and J. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1497 (2009). doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801095>
- [17] J. H. Chen and K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.*, **355**, 271 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.029>
- [18] C. M. Park, Y. U. Kim, and H. J. Sohn, *Chem. Mater.*, **21**, 5566 (2009). doi: <https://doi.org/10.1021/cm902745a>
- [19] C. Yao, J. Xu, Y. Zhu, R. Zhang, Y. Shen, and A. Xie, *Appl. Surf. Sci.*, **513**, 145777 (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145777>
- [20] G. Cai, Z. Wu, T. Luo, Y. Zhong, X. Guo, Z. Zhang, X. Wang, and B. Zhong, *RSC Adv.*, **10**, 3936 (2020). doi: <https://doi.org/10.1039/c9ra10729k>

- [21] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3348 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1039/c6ee02346k>
- [22] F. Wu, J. Bai, J. Feng, and S. Xiong, *Nanoscale*, **7**, 17211 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1039/c5nr04791a>
- [23] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, and M. Bertau, *Energy Storage Mater.*, **6**, 171 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>
- [24] K. Chayambuka, G. Mulder, D. L. Danilov, and P.H.L. Notten, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800079 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800079>
- [25] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, and P. Adelhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 102 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201703772>
- [26] E. Edison, S. Sreejith, C. T. Lim, and S. Madhavi, *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 2567 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1039/c8se00381e>
- [27] N. Gong, C. Deng, B. Wan, Z. Wang, Z. Li, H. Gou, and F. Gao, *Inorg. Chem.*, **57**, 9385 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01380>