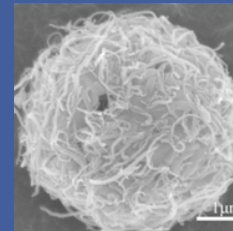
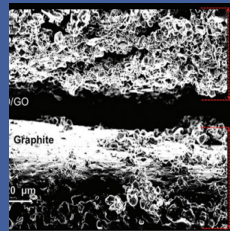
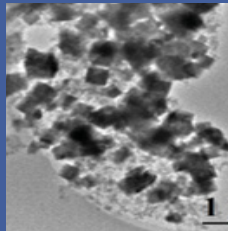


융합연구리뷰

Convergence Research Review

2018 July | vol. 4 | no. 7

ISSN. 2465-8456



Part. 1 BoT 시대를 여는 플렉서블 리튬이온전지

Part. 2 중대형 전력저장시스템(ESS)용 저가 나트륨 이차전지 기술

Contents

- 01 편집자 주
- 04 BoT 시대를 여는 플렉서블 리튬이온전지
- 36 중대형 전력저장시스템(ESS)용
저가 나트륨 이차전지 기술



융합연구리뷰 | Convergence Research Review
2018 July vol.4 no.7

발행일 2018년 07월 05일

발행인 김주선

편집인 최수영 · 방태웅

발행처 한국과학기술연구원 융합연구정책센터
02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
Tel. 02-958-4984 | <http://crpc.kist.re.kr>

펴낸곳 승일미디어그룹 주식회사 Tel. 1800-3673



| BoT 시대를 여는 플렉서블 리튬이온전지

최근 스마트워치, 밴드, 글래스 등 입을 수 있는 웨어러블 디바이스에 대한 수요가 증가하면서, 크기와 형태의 변형이 가능한 플렉서블 이차전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 플렉서블 리튬이온전지는 유연성, 안정성 측면에서 상용화 가능성이 높아 향후 BoT(Battery of Things)시대의 핵심기술로 부상할 것으로 예상된다.

이에 본 호 1부에서는 플렉서블 리튬이온전지의 기본 개념과 특성 및 현황에 대해 다루고자 한다. 또한 차세대 플렉서블 전지로 각광받고 있는 다형상 플렉서블 전지, 프린터블 전지 등의 연구 동향 및 전망에 대해서도 살펴보고자 한다. 플렉서블 리튬이온전지는 향후 바이오메디컬, 소프트로봇, 뇌-기계 인터페이스 등 다양한 분야에서 시의 융합을 통해 미래 웨어러블 디바이스의 핵심전원으로 성장할 가능성이 높다.

이번 호를 통하여 향후 다양한 플렉서블 이차전지 개발의 방향성에 대해 재고해 볼수 있는 기회가 되기를 기대해 본다.

| 중대형 전력저장시스템(ESS)용 저가 나트륨 이차전지 기술

4차 산업혁명의 도래로 다양한 고성능, 다기능성 무선기기들이 개발되면서, 이러한 기술 진보에 걸맞는 향상된 배터리 기술이 요구되고 있다. 또한 기후변화 대응을 위한 신재생에너지가 각광받으면서 간헐적으로 생산되는 전력을 효율적으로 저장하기 위한 전력저장시스템(ESS)용 이차전지에 대한 관심이 증가하고 있다.

이에 본 호 2부에서는 중대형 전력저장시스템용 저가 나트륨 이차전지 기술의 응용분야, 개발동향 및 핵심기술에 대해 살펴보고자 한다. 나트륨 이차전지는 리튬, 코발트 등 기존 전지 소재에 비해 풍부한 나트륨 매장량에 의한 가격경쟁력을 갖고 있으며, 기존 제조설비 그대로 활용 가능하다는 장점을 갖고 있다. 하지만 상용화를 위해서는 고성능 양극, 음극 소재의 설계 및 합성기술의 개선이 요구된다.

본 호를 통하여 나트륨 이차전지 기술의 기술적 특징과 향후 활용 가능성에 대해 살펴봄, 향후 차세대 배터리 기술개발전략 수립의 밑거름이 될 수 있기를 기대해 본다.

융합연구리뷰

Convergence Research Review 2018 July vol.4 no.7

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

01

BoT 시대를 여는 플렉서블 리튬이온전지

울산과학기술원 (UNIST)
에너지 및 화학공학부 이상영 교수 (syleek@unist.ac.kr)
에너지 및 화학공학 전공 김정환, 김주명, 김세희

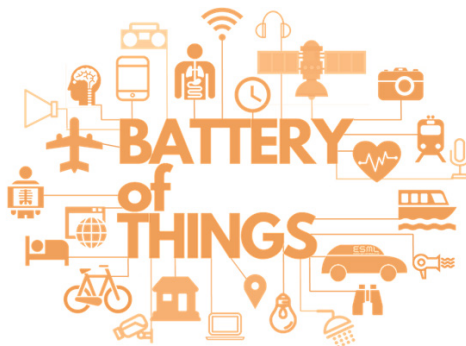
01 | 서론

1.1 BoT(Battery of Things) 및 플렉서블 일렉트로닉스 시대

“BoT(Battery of Things)” <그림 1>는 에너지혁명2030(원제: Clean Disruption of Energy and Transportation)의 저자 토니 세바(Tony Seba)에 의해 처음 언급된 용어로 시간과 공간에 구속되지 않고 언제 어디서든 에너지를 쓸 수 있다는 것을 의미한다. 토니 세바는 모든 사물이 인터넷으로 연결되는 사물인터넷(Internet of Things, IoT) 시대를 넘어 모든 사물이 전지로 구동되는 BoT 시대가 열릴 것이라고 전망했다. 우리가 늘 사용하는 스마트폰을 비롯해 노트북, 드론, 전기자동차와 같은 기술의 발전이 전지의 발전과 밀접한 관련이 있었다는 점을 생각해보면 우리는 이미 BoT 시대를 살고 있는 것일지도 모른다.[1]

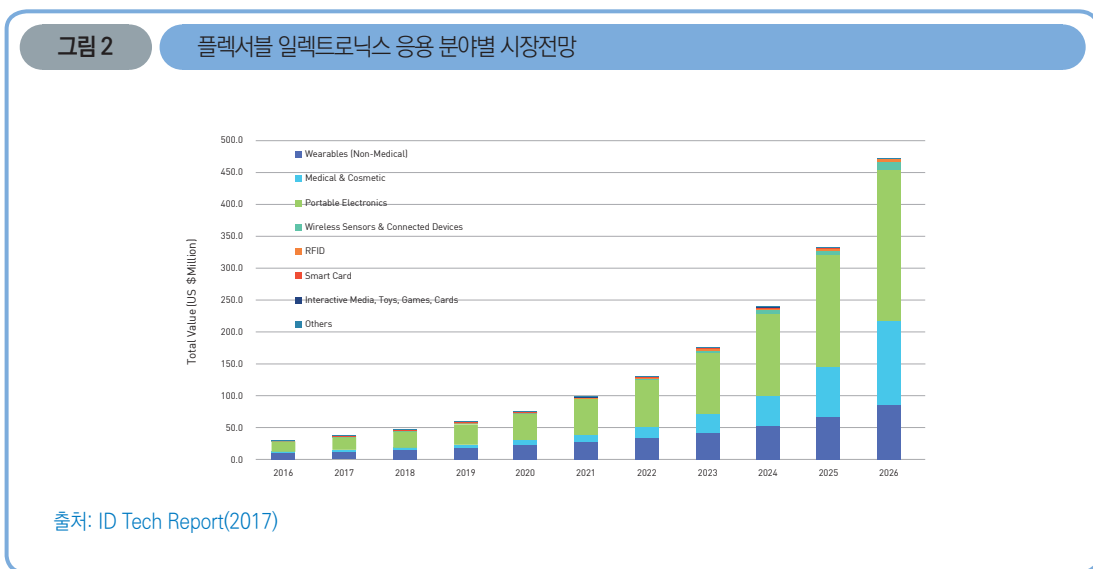
그림 1

BoT(Battery of Things)의 개념



사람과 사물, 사람과 공간이 연결되는 본격적인 유비쿼터스(Ubiquitous) 시대에 맞추어, 디자인의 제약이 없는 다양한 크기와 형태를 가지는 플렉서블 일렉트로닉스의 발전 또한 빠르게 진행되고 있다 <그림 2>. 노키아의 Morph, LG의 Flex, Intel의 Jarvis, 삼성의 Galaxy Gear, 구글의 Google Glass 등 다양한 전자기기 회사들이 앞 다퉈서 플렉서블 일렉트로닉스의 개념과 상품들을 선보이고 있다. 이러한 플렉서블 일렉트

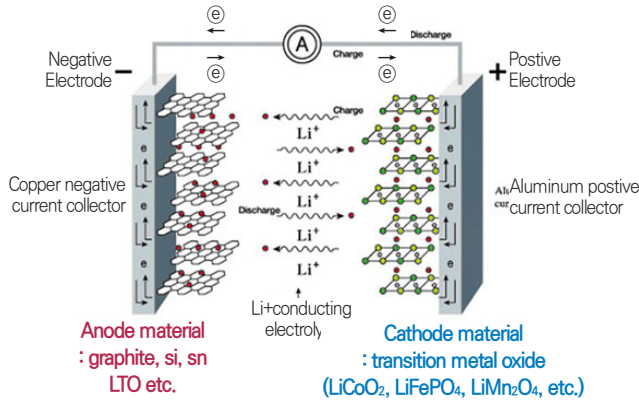
로닉스들이 우리 일상생활에 좀 더 빠르게 적용되기 위해서는 굽힘, 구김, 압력 등의 기계적 변형 조건에서도 우수한 성능을 보이면서 가볍고, 유연한 에너지 저장 장치의 개발이 필수적이다.[2]



1.2 플렉서블 리튬이온전지 개요

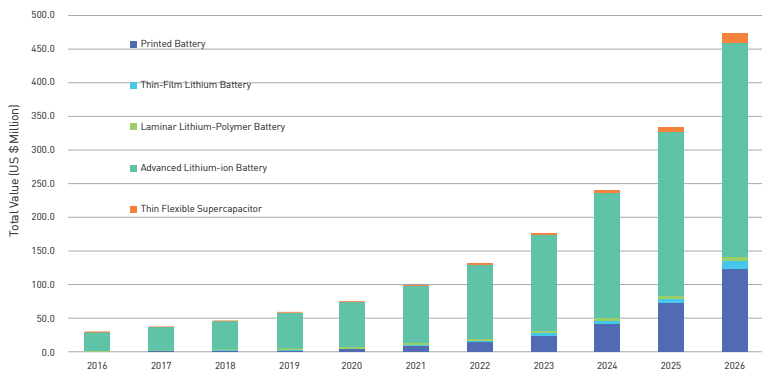
BoT 시대에서 핵심적인 역할을 수행하는 전지는 한번 쓰고 버리는 1차 전지가 아닌 반복 충전 및 방전이 가능하여 일정한 에너지를 저장하였다가 원하는 때에 다시 사용할 수 있는 에너지 저장 장치인 이차전지(Rechargeable Batteries)를 의미한다. 다양한 이차전지 중에서 리튬이온전지(Lithium-ion Batteries)는 1991년 일본의 소니가 최초로 상업화에 성공한 이래 노트북, 디지털 카메라, 핸드폰과 같은 소형 전자 기기용 전원에 광범위하게 적용되며 큰 성공을 거두고 있다. 리튬이온전지는 일반적으로 전기화학반응이 일어나는 양극과 음극, 두 전극의 기계적 단락을 방지하는 분리막과 이온을 전달할 수 있는 액체 전해질로 구성되어 있다.[3] <그림 3>은 대표적인 리튬이온전지 시스템인 탄소계 음극과 리튬금속산화물 양극으로 구성된 리튬이온전지가 방전되는 동안의 리튬 이온 및 전자의 흐름을 나타낸 것이다. 충전을 통해 음극에 저장된 리튬이온이 전해액을 따라 양극으로 이동하고, 동시에 전기화학평형을 이루기 위해 전자가 외부 도선을 통해 이동함으로써 에너지를 저장하였다가 사용할 수 있게 된다.

그림 3 리튬이온전지의 작동메커니즘 및 전기화학 반응식



플렉서블 리튬이온전지 또한 앞서 설명한 리튬이온전지와 동일한 전기화학반응을 기초로 하지만, 전지를 구성하는 소재와 구조 등에서 차이를 보인다. 특히, 최근 기존 전지의 한계를 뛰어 넘을 수 있는 다양한 플렉서블 리튬이온전지들에 대한 많은 연구 결과들이 보고되고 있으며, 관련 시장 또한 급격히 성장할 것으로 예측되고 있다(그림 4).

그림 4 플렉서블 전지의 종류별 시장전망



출처: ID Tech Report(2017)

본 고에서는, 최근 높은 관심을 받고 있는 플렉서블 리튬이온전지에 대한 기본 개념, 요구 특성 및 소재, 공정 등을 중심으로 기술현황을 전반적으로 다루어보고자 한다. 또한 차세대 플렉서블 전지로 각광 받고 있는 다형상 플렉서블 전지, 프린터블 전지 등의 연구 동향 및 전망에 대해서도 함께 논의해보고자 한다.

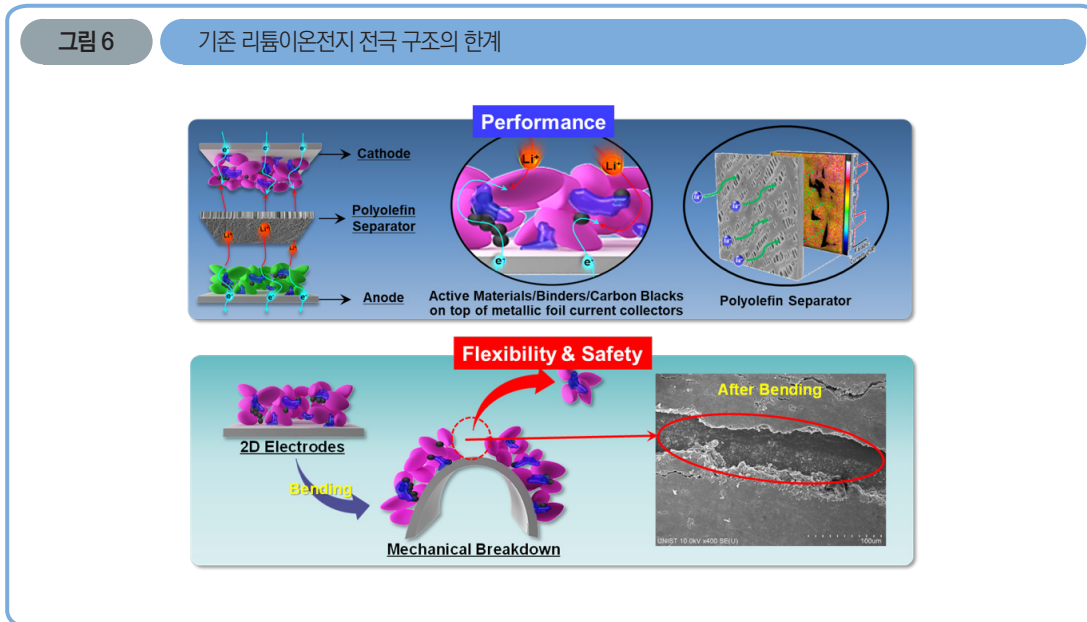
02 | 본론

2.1 플렉서블 리튬이온전지 구조 및 특성

웨어러블/플렉서블 전자기기들의 전원 장치는 자유롭게 형태 변형이 가능해야 하며, 동시에 고에너지 밀도와 장기 수명의 특성 또한 갖추어야 한다. 현재 상업화된 리튬이온전지는 원통형, 각형, 파우치 등 정형화된 형태를 취하고 있으며 구조 및 치수적 한계로 인해 전기화학 성능 및 기계적 유연성, 안정성이 확보되지 못해 웨어러블/플렉서블 전자기기용 전원 장치에 활용하기에는 여러 한계가 있다<그림 5>.



전지의 주요 구성 요소 중 하나인 전극(양극, 음극)은 기계적 유연성과 높은 전자전도도 및 우수한 전기화학 특성 확보가 필수적이다. 기존의 전극은 파우더 형태의 활물질, 바인더 그리고 도전재가 혼합된 슬러리를 금속 집전체 위에 도포하는 방식으로 제조된다<그림 6>. 기존 전극의 구조는 바인더¹⁾와 도전재²⁾, 활물질이 서로 섞인채로 집전체 위에 적층됨으로써 형성된다. 이로 인해 불균일한 이온/전자 이동경로의 형성이 불가피해지고, 결국 전지의 전기화학 성능 저하를 초래한다. 더불어, 전지의 용량에 기여하지 않는 첨가 물질들이 전극의 총무게 중 많은 부분을 차지하여 중량/부피당 에너지 밀도 감소의 원인이 된다.[4]



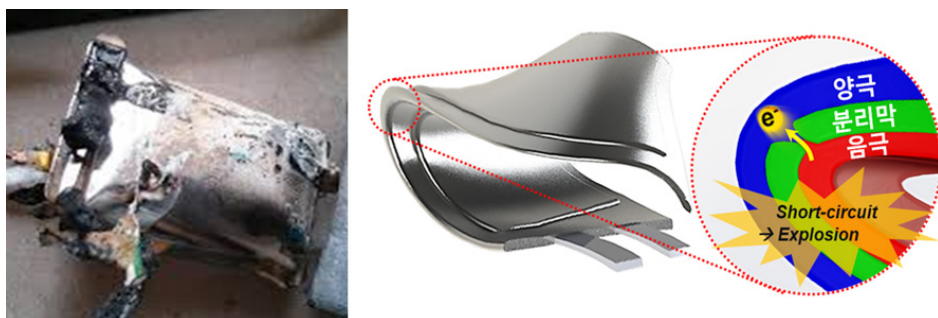
금속 집전체³⁾는 전극의 기계적 물성을 담당함과 동시에 전지의 외부도선으로부터 전해지는 전자를 활물질로 이동시켜주는 역할을 한다. 그러나 상용화된 금속 집전체는 플렉서블 전극 구현에 여러 한계점을 보인다. 2차원 평판 형태의 집전체는 활물질과의 접착력이 약해 구부림, 접힘 등의 형태 변형 발생시에 전극구조를 유지하기 어렵다<그림 6>. 또한, 전지를 구동할 때 부피 변화가 심한 활물질의 경우 집전체 표면과 안정

1) 활물질, 도전재, 금속집전체 간의 상호 접착력 제공
 2) 활물질과 금속집전체 사이에 전자전도 네트워크를 제공
 3) 양극에는 알루미늄(Al), 음극에는 구리(Cu) 금속이 널리 사용

적인 접촉 상태를 유지하기가 어려워지게 되며, 이로 인해 전지의 성능 열화가 발생할 수 있다. 플렉서블 전지 구현을 위해서는 전지의 기계적 변형 발생 시에도 활물질의 박리없이 전극 구조를 유지시킬 수 있는 집전체 특성 확보가 요구된다. 이외 전지의 충·방전이 반복 진행되는 동안 금속 집전체 표면에서 부식현상 및 물리적 균열이 일어나게 되어 전지의 내부저항이 증가한다. 금속 집전체가 부식되면, 액체 전해질이 활물질-집전체 계면으로 계속 침투하게 되어 집전체가 물리적으로 파열되고 활물질-집전체 계면 상태가 악화되어 전지의 수명이 감소되고 전기적 단락을 초래하게 된다. 또한, 금속 집전체는 총 전극 중량의 15~50% 정도를 차지하여 궁극적으로 전지의 에너지 밀도를 저하시키는 문제가 있다.[4]

그림 7

기존 리튬이온전지의 기계적 변형에 따른 안전성 이슈



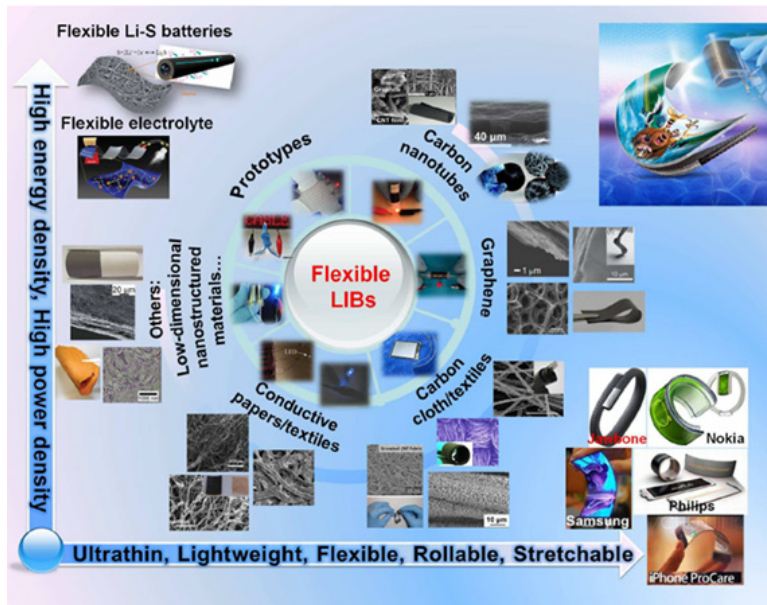
한편, 기존 리튬이온전지에서는 열에 취약한 액체 전해질 및 폴리올레핀계 분리막이 사용되고 있기 때문에 전지의 형태 변형 시 누액, 단락으로 인해 폭발이 발생하는 등 안전성에 취약하다(그림 7). 따라서, 형태의 변형이 크게 요구되는 플렉서블 기기용 전원 장치로 적용되기 위해서는 이러한 안전성 문제의 해결이 필수적으로 요구된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 시도로써 고체 전해질에 대한 연구가 지속적으로 진행되어 왔으나 낮은 이온전도도 및 활물질과의 불충분한 접촉 계면에 의한 저항 증가 등 전기화학적 성능 확보에 많은 한계가 있었다. 이에 대한 대안으로 이온전도성 및 기계적 물성이 향상된 고분자(Polymer) 혹은 겔(Gel) 기반의 고체전해질 개발 또한 시도 되었으나 역시 충분한 전지 성능을 확보하기에는 아직 부족한 실정이다.[4]

이와 같은 이슈들을 해결하기 위한 연구 개발 방향을 <그림 8>에 도시하였다. 기존의 리튬이온전지 연구

방향인, 고에너지·고출력 밀도 확보 외에 플렉서블 리튬이온전지의 요구 사항인 기계적 유연성 및 박막 등이 동시에 확보되어야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위해, 기존 전지에서는 고려되지 않았던 소재 및 구조 도입이 반드시 필요하다. 플렉서블 리튬이온전지 개발에 필요한 소재, 공정 기술의 당면 과제 및 요구 특성을 <그림 9> 및 <그림 10>에 도시하였다. 예를 들어, 액체 전해질 대신에 고체 상태 전해질 도입, 일반적인 바인더가 없는 전극 혹은 새로운 개념의 전극 집전체 도입 등이 주목할 만한 항목들로 판단된다. 이와 관련된 내용을 <표 1>에 정리하였다.

그림 8

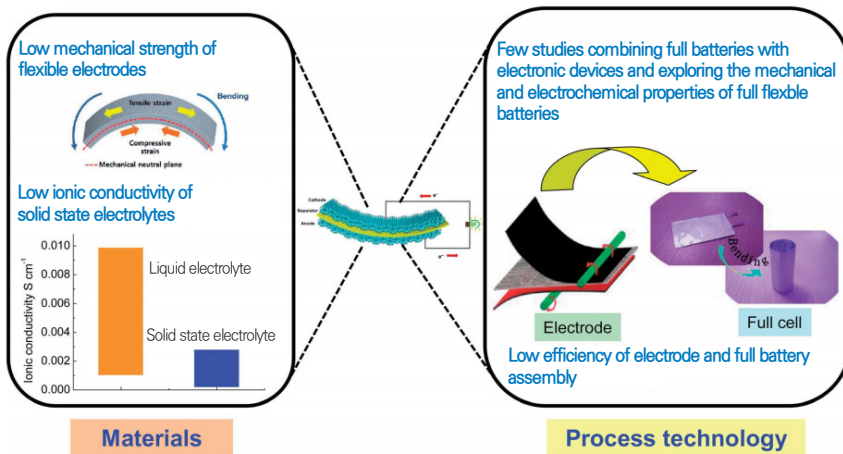
플렉서블 리튬이온전지 개발 방향



출처: Zhou, G. Li, F. & Cheng, H.-M. (2014)

그림 9

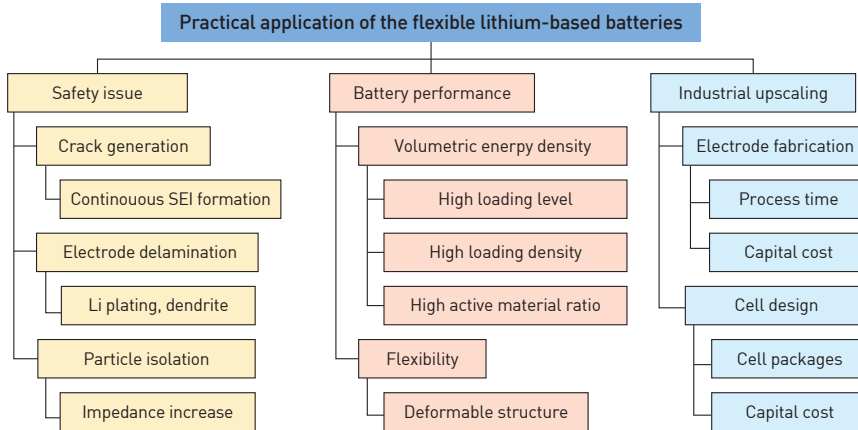
플렉서블 리튬이온전지 개발의 소재 및 공정 기술 관점에서의 당면 과제



출처: Sun, X. et. al.(2014)

그림 10

플렉서블 리튬이온전지의 실용화를 위한 요구 특성



출처: Park, M. et. al.(2017)

표 1 플렉서블 리튬이온전지 및 기존전지의 주요 구성 성분 비교

Component	Flexible battery	Traditional battery
Active materials	Thin lightweightm, flexible and intergrated electrode materials, e.g carbon anode and inthium metal oxide catgode no binders, conductive additives and current collectors	Anode: carbon materials, $Li_4Ti_5O_{12}$, etc. cathode: lithium-metal oxide such as $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$
Binder		Polymer: PVDF, PTFE, PVA, CMC, SBRm etc.
Conductive agent		Carbon based materials such as carbon black, CNTs, graphite powder
Current Collect		Cu/Al foil with a thickness of 10-30 μm
Electrolyte	solid state, integratuin with polymer and salt electrolyte	Liquid or solution (organic solvent and lithium salt, electroly gel) Polymer: PP, PE, PA, PVDF, etc.
Separator		Aluminum plastic, aluminum or stainless steel seal, cylindrical, pouch, prismatic, coin type
seal and formats	polymer package, pouch type	

^a PVDF: polyvinylidene fluoride; PTFE: polytetrafluoroethylene; PVA: polyvinyl alcohol; CMC: carboxymethylcellulose; SBR: styrene butadienerubber; PP: polypropylene; PE: polyethylene; PA: polyamide; PVC: polyvinyl chloride.

출처: Zhou, G. Li, F. & Cheng, H.-M. (2014)

리튬이온전지의 각 소재들을 일체화시키고 포장하는 것 또한 플렉서블 전지 개발에 있어서 매우 중요한 사안이다. 특히, 플렉서블 기기의 다른 구성 요소와 함께 형태의 변형을 견딜 수 있을 만큼 유연하며 얇고 가벼운 포장재가 요구된다.

요약하자면, 플렉서블 리튬이온전지의 주요 요구 특성은, 다양한 형태 변형에서도 소재의 각 구성 요소들 간 물리적/전기적 상호접촉을 유지하며 동시에 고에너지 밀도, 우수한 수명 특성 및 안전성을 확보하는 것이다. 이러한 요구특성을 달성하기 위한 다양한 방법들에 대해서는, 다음 절에서 보다 구체적으로 논의하고자 한다.

2.2 플렉서블 리튬이온전지 연구동향

스마트 워치 및 밴드, 스마트 안경 등의 웨어러블 전자기기의 수요가 증가하면서 핵심기술인 플렉서블 이차전지에 대한 관심 또한 높아지고 있다. 시장조사업체 Market Reaserch는 세계 플렉서블 전지 시장은 2014년부터 매년 50%대의 성장세를 지속하여 2020년경에는 6억 1,786만 달러 수준의 시장을 형성할 것으

로 예측하였다. 이 전망은, 전체 전지시장 평균 성장률의 10배 이상을 웃도는 수치이며, 국내 기업인 LG화학, 삼성 SDI 등 모바일용 전지시장 선두 기업들이 관련 시장을 주도할 것으로 보인다. 또한, 시장조사기관인 IDTechEx는 “기술 영역에서 어느 기업이 승자가 될지 알 수 없다”며 “2026년경에는 배터리 산업의 엔드 유저, 제조 공정, 공급 업체 등 현재와는 판이하게 다른 비즈니스 형태가 구축될 것”이라고 밝힌바 있다. 이처럼 플렉서블 리튬이온전지의 중요성이 대두되면서 여러 기업들이 앞다투어 새로운 혁신적인 기술을 선보이는 추세이다.[7]

LG화학은 2013년 기존의 각형을 벗어나 쌓고 휘 수 있는 스텝드 전지(Stepped Battery)와 커브드 전지(Curved Battery)를 양산하기 시작하였으며 이를 LG전자의 스마트 폰에 적용한 바 있다<그림 11>. 스텝드 전지는 계단 구조 형태의 일체형 전지로 큰 전지 위에 작은 전지가 올려져, 스마트폰 곡면부위에 활용할 수 없는 공간을 최소화하여 전지의 용량 증대 효과를 보였다. 커브드 전지는 곡선 형태에 최적화된 형태로 곡면 디자인이 요구되는 다양한 웨어러블 기기에 적용되고 있으며 이를 기반으로 곡률을 점차 높은 제품을 개발하고 있다. 또한, LG화학은 지난 2012년 케이블형 전지의 제조 방법 및 구현 원리가 소개된 연구 논문을 발표하여 관련 업계와 학계에서 주목받은 바 있다. 개발된 케이블형 전지는 파배기처럼 꼬인 형태의 양극위로 분리막을 덮고 음극을 올린 뒤 패키징하여 자유롭게 휘어지도록 하였다.

삼성 SDI는 커브드 전지 및 스트라이프 전지를 공개하였으며, ‘V-밴딩’ 기술을 적용하여 고밀도 초소형 커브드 전지를 제조하여 삼성전자의 스마트 밴드인 기어핏에 공급하고 있다. 또한, 기기 자체를 자유롭게 구부렸다 펼 수 있는 폴더블 기기에 적합한 플렉서블 전지 개발을 추진하여, 이미 일반 종이컵 수준의 곡률범위에서 수 만번의 굽힘 후에도 정상작동 가능한 전지 기술을 확보하였다고 밝혔다. 국내 벤처기업 제낙스는 2015년 일본에서 개최된 웨어러블 EXPO에서 자유로운 형상을 가지는 플렉서블 전지 ‘J.Flex’를 공개했다. 기존 스마트폰의 용량을 충분히 확보함과 동시에 자유로운 모양변화가 가능해 다양한 디자인의 웨어러블 기기에 적용할 수 있으며 탁월한 굴곡 피로 안정성과 내구성을 가지는 것이 ‘J.Flex’의 특징이다. 아모그린텍은 2017년 3차원 그물구조의 집전체와 특수 바인더 소재기술 및 나노섬유 박막 코팅기법이 적용된 플렉서블 전지를 발표하였다. 이 전지는 하나의 셀 자체를 ‘주름 빨대’처럼 쉽게 구부릴 수 있는 구조로 설계되어 접거나 좌우 20도 가량 비틀거나 비금속 가위로 잘라내도 과열 또는 발화 위험 없이 정상 작동하는 특징을 갖고 있다.

그림 11

국내 기업의 플렉서블 전지 연구동향

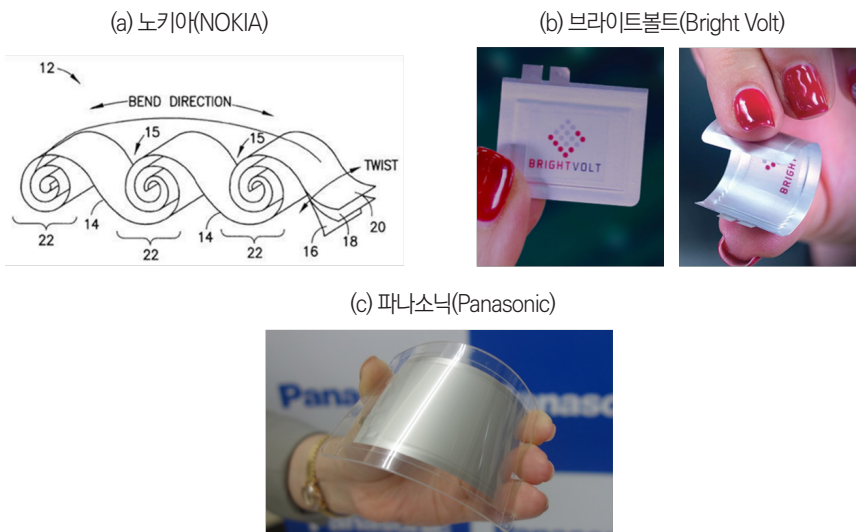


국외에서도 플렉서블 리튬이온전지에 대한 연구 개발을 꾸준히 진행하고 있다<그림 12>. 핀란드의 노키아는 2014년 톨케이크와 같이 돌돌 말리거나 구부러도 본래 모습을 잃지 않는 리튬이온전지 특허를 출원한 바 있다. 이 전지는 마치 천이 접히고 구겨지는 수준의 물성을 가져 플렉서블 디스플레이를 적용한 웨어러블 기기에 쓰일 전망이다. 미국의 브라이트볼트는 2015년 고체전해질이 적용된 박막의 플렉서블 리튬폴리머전지를 발표하였다. 이 전지는 친환경적이며 안정성이 확보된 것을 장점으로 내세워 각종 웨어러블 기기 시장의 이목을 끌었다. 일본의 파나소닉에서는 2017년 Consumer Electronic Show에서 신용카드 두께(0.76mm)보다 얇고 동시에 구부러지고, 휘어짐에 견디는 플렉서블 전지를 전시하였다. 이 전지는 1,000회의 구부림 후에도 기존용량의 80%를 유지하는 우수한 성능을 보였다.

한편, 학계에서도 플렉서블 리튬이온전지 구현을 위한 연구를 활발하게 진행 중에 있으며, 다수의 국내외 연구팀들이 전지 소재 설계를 통해 고성능 플렉서블 전지를 구현하고 있다. 이에 대해 각각의 소재별로 분류하여 연구 내용을 소개하고자 한다.

그림 12

국외 기업의 플렉서블 전지 연구 개발 동향



2.2.1 플렉서블 전극

앞서 설명한 바와 같이 전지의 구성 요소 중 전극은 전지 성능에 직접적으로 관여하는 소재이다. 기존 전극의 전기화학적 성능 열화 및 낮은 에너지 밀도 등의 문제점들의 해결을 위해, 전해질 침투가 우수하며 동시에 높은 전자전도성을 보이는 나노 소재 기반 전극 구조에 대한 연구가 다수 보고되었다.

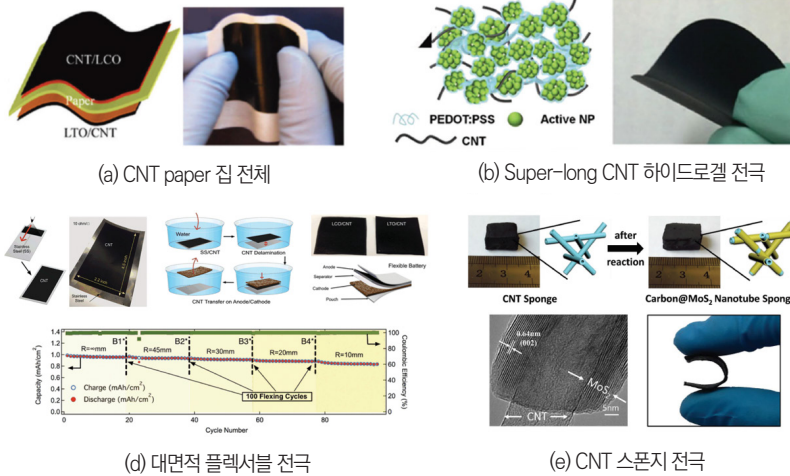
(1) 저차원 탄소 소재 기반 전극

탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT), 탄소나노섬유(Carbon Nano-Fiber), 그래핀(Graphene) 등의 전자 전도성이 높은 저차원 탄소 소재를 이용한 전자 전도 네트워크 구축 혹은 집전체 개발이 큰 주목을 받아왔다.

CNT는 중형비가 큰 전도성 물질로 기계적 강도가 우수해 다양한 기술에 적용되고 있다. 미국 스탠포드 대학(Stanford University)에서는 2010년 종이와 유사한 물성의 CNT 박막필름을 집전체로 적용하여 기존 전지 대비 전기화학 성능이 우수하며 기계적 유연성이 확보된 플렉서블 리튬이온전지를 발표하였다<그림 13>. [8] 이 박막 플렉서블 전지는 총 무게를 감소시켜 중량당 에너지 밀도를 증가시킬 수 있었다.

그림 13

탄소나노섬유 기반 플렉서블 전극 개발 사례

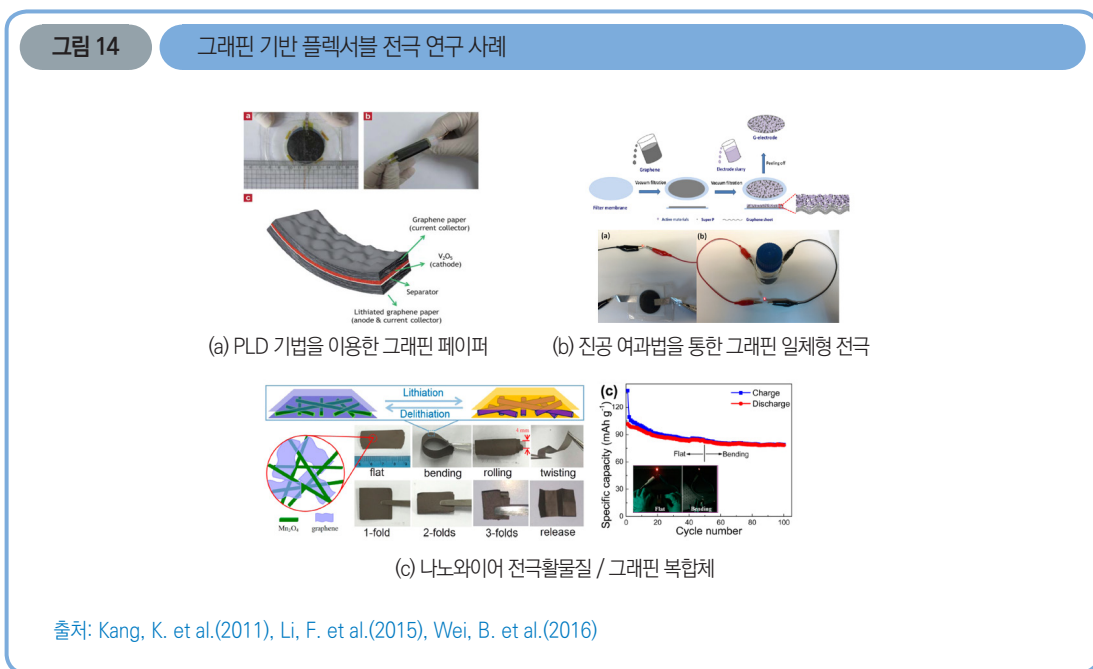


출처: Cui, Y. et al.(2010), Bao, Z. et al.(2017), Arias, A. C. et al.(2015), Han, R. P. S. et al.(2016)

동일 연구기관에서 2014년 중형비가 매우 큰 CNT와 전도성 고분자인 PEDOT:PSS로 구성된 3차원 하이드로겔(Hydrogel) 전극을 보고하였다.[9] 이 연구에서 PEDOT:PSS는 CNT와 전극 활물질의 분산제로써 균일한 전도 네트워크를 형성하는데 큰 역할을 하였으며 이로 인해 기계적 유연성 또한 확보하여 이전 플렉서블 전극 연구 결과 대비 가장 높은 면적당 용량을 보고하였다.

미국 버클리 캘리포니아 대학(UC Berkeley) 연구팀은 2015년 스프레이 코팅 기법을 통해 플렉서블 CNT 집전체 연구를 발표하였다.[10] 이 전극은 부직포 섬유를 전극 활물질이 포함된 슬러리에 함침시킨 후 CNT 집전체와 기계적으로 압착시켜 제조하였다. 이렇게 얻어진 전지는 같은 전극활물질이 사용된 기존의 전극 대비 3배 향상된 면적당 용량을 확보할 수 있었다. 또한 다양한 각도로 100회 구부림 후에도 전지성능이 유지되는 것을 확인하였다. 중국 베이징 대학(Peking University) 연구팀은 2016년 CNT 스폰지를 3차원구조의 집전체로써 전극 활물질의 전구체 용액에 함침시켜 CNT 스폰지 표면에 전극활물질이 성장하도록 하였다.[11] 이러한 기법을 통해 형성된 전극은 나노소재로 구성되어 전해질과의 접촉 면적이 증가함으로써 리튬이온 접근성을 향상시키고 우수한 전자전도성을 보일뿐 아니라 구부림 등의 형태변형에도 우수한 구조 안정성을 보여주었다.

그래핀은 2차원 구조의 탄소 나노소재로 우수한 전자전도도, 기계적 유연성, 화학적 안정성 등의 특징들로 인해 웨어러블 기기 소재로 많이 연구되어온 물질이다. 그래핀은 2009년 호주의 울런공 대학(The University of Wollongong) 연구팀에 의해 집전체로 처음 사용되었다.[12] 연구팀은 안정적인 분산상태의 그래핀 수용액을 진공 여과하여 고전도성/고강도 플렉서블 집전체를 개발하였다. 국내 서울대학교 연구팀은 2011년 그래핀 페이퍼 위에 전극 활물질을 펄스 레이저 증착기법(Pulsed Laser Deposition, PLD)으로 성장시킨 플렉서블 양극을 발표하였다(그림 14).[13] 증착기법을 통해 전극 활물질과 집전체 간의 계면저항을 효과적으로 감소시키면서 전지성능을 향상시키고 나아가 리튬이온이 삽입된 그래핀 페이퍼를 음극으로 하여 플렉서블 전지를 구현하였다.



이후, 2015년 중국의 중국과학원에서는 그래핀과 전극 활물질을 순차적으로 진공여과 함으로써 양/음극 모두에 플렉서블 집전체를 적용하여 구부러진 상태에서도 LED 램프를 작동시키는 전지를 발표한 바 있다.[14] 이 두 연구사례를 통해 전극활물질-집전체의 일체화가 두 물질 간 계면저항을 현저히 감소시켜 플렉서블 전지 성능에 영향을 끼침을 알 수 있었다. 또한 2016년 중국 서북 공업대학(Northwestern

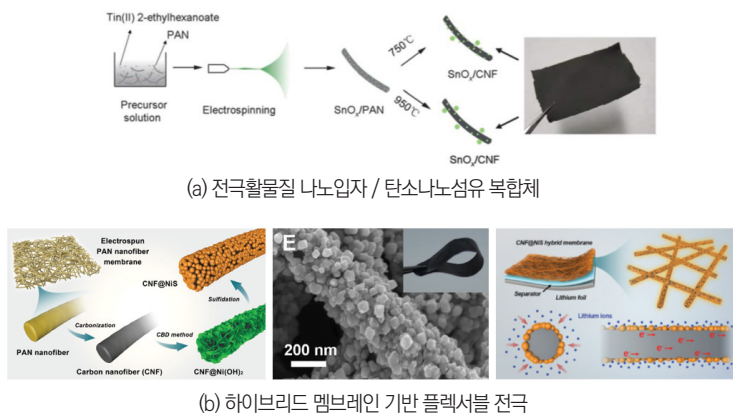
Polytechnical University) 연구팀은 나노와이어 형태의 전극 활물질과 환원 그래핀 옥사이드(reduced Graphene Oxide, rGO) 나노 복합체를 플렉서블 전극으로 사용하고자 하였다.[15] 이 전극 구조에서 나노와이어 전극활물질과 rGO는 서로 겹겹이 쌓임으로써 형태 변형에도 그 구조를 견고히 유지할 수 있었으며 특히, rGO는 전극 활물질의 부피 변화에도 전극구조가 유지되도록 쿠션 역할을 함과 동시에 전자전도 네트워크를 유지시키도록 하였다. 이를 통해 연구팀은 구부림, 접힘 등의 형태 변형에도 우수한 전기 수명 특성을 보이는 연구결과를 발표하였다. 이와 같이 CNT, 그래핀 등과 같은 저차원 탄소 소재는 집전체 뿐 아니라 전극의 기반 소재로써 활용되어, 우수한 전도 네트워크 및 기계적 유연성을 제공하여 플렉서블 전극 연구 개발에 크게 기여해왔다.

탄소나노섬유는 주로 고분자 나노섬유를 탄화시킴으로써 제조하는 것이 가장 보편적인 방법이다. 고분자 나노섬유 제작에는 주로 전기방사 기법이 쓰이며 고분자 선택에 따라 섬유의 강도, 두께 및 탄화 후 전자 전도도를 설계할 수 있다. 홍콩의 홍콩과학기술원 연구팀은 2012년 전극 활물질 입자가 분산된 폴리아크릴로 나이트릴(Poly acrylonitrile, PAN) 용액을 전기방사하여 얻어진 섬유복합체를 750℃의 비활성화 상태에서 탄화시켜 탄소나노섬유/활물질 복합전극을 개발하였다<그림 15>.[16] 나노 사이즈의 전극 활물질이 탄소나노섬유와 복합화되어 우수한 전자전도 네트워크를 형성하였으며, 충·방전이 진행되는 동안 발생하는 활물질 부피 변화에도 전극구조를 유지할 수 있었다.

이와는 상이한 시도로써 2016년 중국의 푸단대학교(Fudan University) 연구팀은 전기방사를 통해 제조한 폴리아크릴로나이트릴 나노 섬유를 탄화시킨 후 전극 활물질의 전구체를 화학적으로 증착시킨 후 나노섬유의 표면에 전극 활물질이 균일하게 성장하도록 하였다.[17] 이를 통해 탄소나노섬유·전극활물질(core·sheath) 구조의 하이브리드 멤브레인 기반의 플렉서블 전극을 얻을 수 있었다. core·sheath 구조를 통해 균일한 전자전도 네트워크가 확보되어 우수한 전지성능을 보였을 뿐 아니라 멤브레인 구조로 인해 구부림이 가능한 정도의 기계적 유연성까지 확보하였다.

그림 15

탄소나노섬유 기반 플렉서블 전극 연구 사례

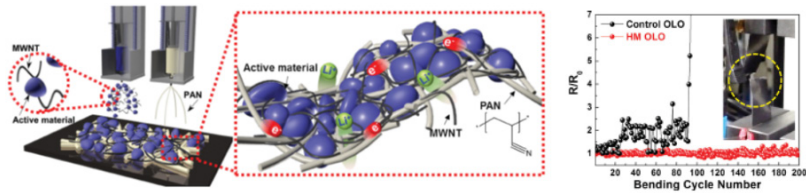


출처: Kim, J.-K. et al.(2012), Liu, T. et al.(2016)

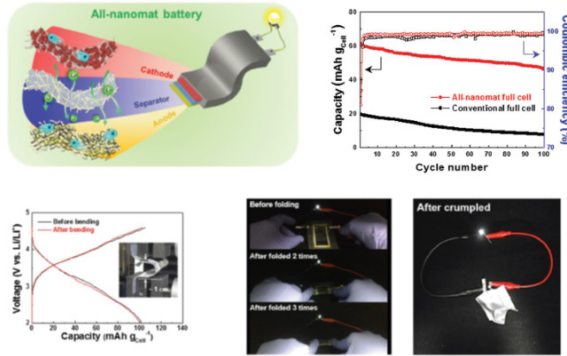
다른 한편으로는 플렉서블 전극의 기계적 유연성 극대화 및 제조 공정 간소화의 관점에서 저차원 탄소 소재와 고분자 나노섬유 복합화가 시도되었다. 국내 UNIST 연구팀은 2016년 이중전기방사 기법을 통해 헤테로 나노매트(Heteronanomat)의 전극 구조 개념을 발표한 바 있다<그림 16>.[18] 이는 전극 활물질과 탄소 나노섬유가 균일하게 분산된 용액과 고분자 용액이 각각의 전기방사 노즐에서 동시에 방사되어 기계적 유연성을 담당하는 지지체인 고분자 나노섬유와 전자전도 네트워크를 형성하는 탄소나노섬유가 균일하게 얽힌 나노매트 구조에 전극 활물질이 균일하게 분포되도록 한 것이다. 이 플렉서블 전극은 기존 전극과 굽힘 시험을 진행하는 동안에도 전극의 저항 변화폭이 크지 않아 형태 변형 시에도 네트워크 유지가 가능하다는 것을 보여주었다. 반면 기존 전극은 저항이 꾸준히 증가하였으며 테스트 도중 알루미늄 집전체가 끊기는 문제가 발생하였다. 또한 전극중량당의 용량으로 기존전극과 전지성능을 비교하여 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 동일 연구팀에서 2017년 헤테로 나노매트 기반 전지를 발표하기도 하였다.[19] 이 전지는 음극활물질의 고질적인 문제인 부피 변화에 의한 전도 네트워크 끊김 현상을 완화시키기 위해 샌드위치 형태의 삼중층 전극을 설계하고 양극 활물질의 부반응 생성을 억제하는 고분자를 지지체에 도입하여 전지의 성능을 크게 향상 시켰다. 또한 기존의 폴리올레핀 분리막 대비 이온전도성 및 열적안정성이 우수한 헤테로 나노매트 기반의 분리막을 적용하여 성능향상에 기여하도록 하였다. 이를 통해 얻어진 플렉서블 전지는 기존 전지와 비교하여 셀중량 당 용량을 약 3배 증가시켰고 100회 굽힘 시험 후에도 그 용량을 유지하였으며 전지를 3회 접거나 구겨도 LED를 작동시키는 것으로 확인되었다.

그림 16

हे테रो 나노매트 구조 기반 플렉서블 전극 연구 사례



(a) हे테로 나노매트 기반 플렉서블 전극



(b) हे테로 나노매트 기반 플렉서블 전지

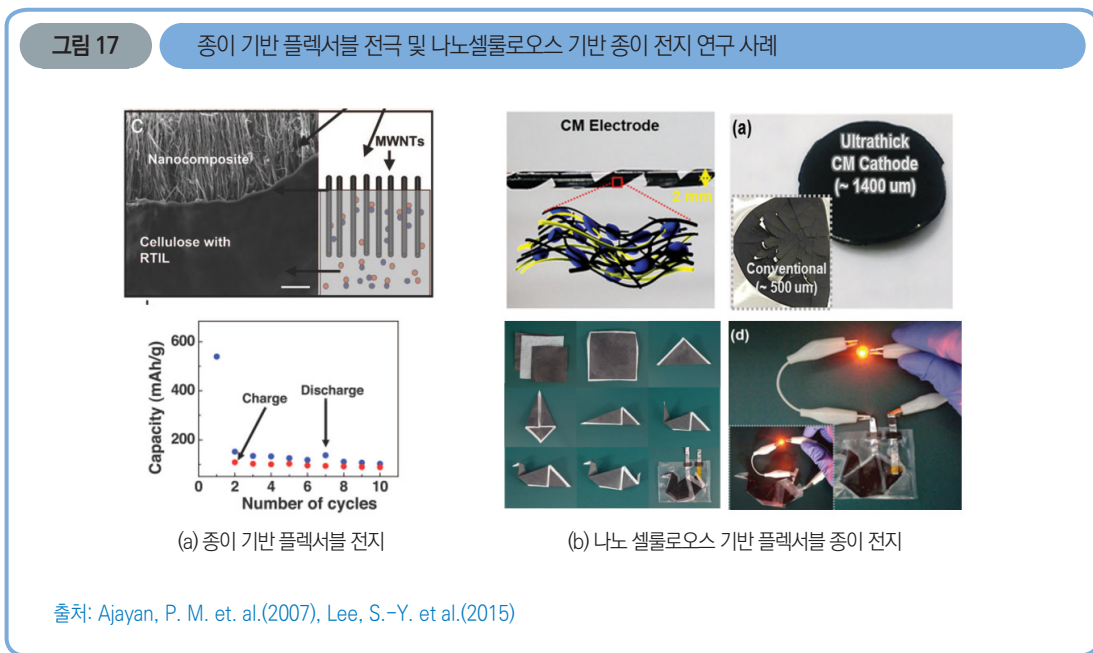
출처: Lee, S.-Y. et al.(2016), Lee, S.-Y. et al.(2017)

(2) 종이/직물 기반 전극

1차원 섬유들이 얽혀있는 구조를 통해 형성된 종이나 직물은 기계적 물성이 우수하고, 유연성이 높아 많은 연구자들이 플렉서블 전극 지지체로서 적용해 왔다. 전자 전도성을 띄지 않는 종이나 직물에 탄소나노튜브나 그래핀과 같은 탄소 물질과 활물질을 함께 적용하여 플렉서블 전극을 구현한 연구들이 많이 보고되었다.

셀룰로오스(Cellulose)로 구성된 종이는 가볍고 우수한 기계적 유연성과 낮은 가격, 환경 친화적 측면에서 플렉서블 전극용 지지체로 적용되기에 적합한 특성을 가진다. 렌셀러폴리테크닉대학교(Rensselaer Polytechnic Institute)의 Ajayan 그룹은 종이에 탄소나노튜브와 전극복합물질을 함께 코팅하여 종이 기반 플렉서블 전극을 2007년 처음 보고했다.[20] 이 때 보고된 전지의 충방전 횟수는 10회에 지나지 않았으나, 이후 유사한 개념과 구조를 가지는 연구들이 다수 보고되었다. 최근에는, 식물을 구성하는 셀룰로오스를 기

계적으로 처리하여 제조된 수십 나노미터의 직경을 가지는 나노셀룰로오스 섬유(Nanocellulose)를 통해 제조된 종이 전극 및 전지에 대한 연구 결과가 보고되었다(그림 17). 이 종이 전지는 기존의 전지에 일반적으로 적용되고 있는 전극의 금속 박막 집전체 및 고분자 접착제, 분리막을 모두 나노셀룰로오스로 대체하여 일반 종지와 같은 유연함을 가지도록 만든 것이었다. 나노셀룰로오스가 전극 물질들을 3차원적으로 감싸고 있는 종이 전극은 외부 충격에 의해 변형되거나 부서지지 않았고, 마치 여러 장의 종이를 겹치는 것처럼 종이 전극을 여러 장 겹쳐 만들어 쉽게 고두께의 고용량 전극을 만들었다.[21]

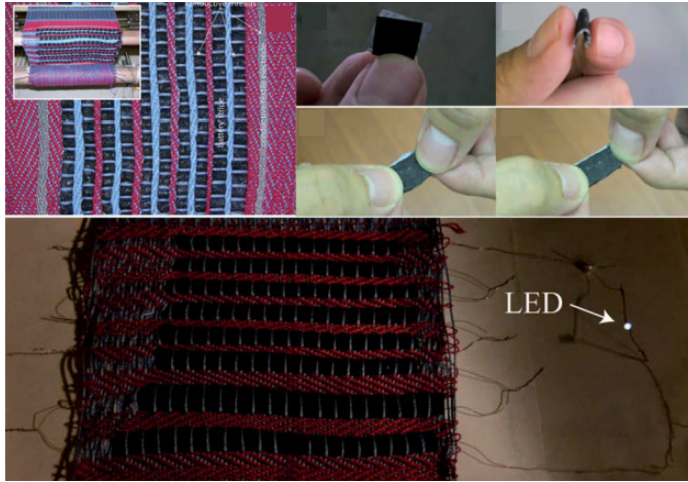


출처: Ajayan, P. M. et. al.(2007), Lee, S.-Y. et al.(2015)

종이와 유사한 섬유 구조를 갖는 식물 또한 플렉서블 전극의 지지체로서 사용되어 왔다. 특히, 식물은 옷을 만드는 재료이므로 향후 웨어러블 기기용 전지를 구현하는데 있어서 높은 응용 가능성을 가진다. 종이 전지와 마찬가지로 다양한 탄소 소재와 전극 활물질이 함께 도입된 형태의 플렉서블 전지들이 보고되었다. Ecole Polytechnique de Montreal의 Skorobogatiy 그룹은 식물 기반 전극에 Polyethylene oxide(PEO) 고분자 전해질을 적용하여 플렉서블 식물 전지를 보고하였다(그림 18).[22]

그림 18

직물 구조 기반 플렉서블 전지 연구 개발 사례

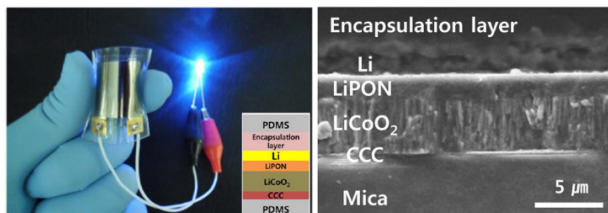


2.2.2 플렉서블 고체 전해질

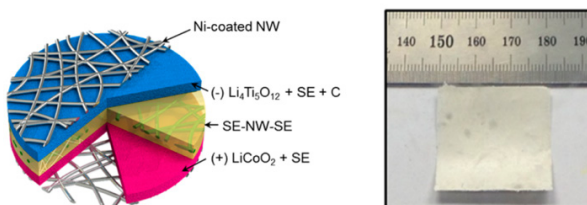
현재까지 상업화된 리튬이온전지에는 액체 형태의 전해질이 주로 사용되고 있다. 하지만 액체 상태 전해질은 플렉서블 리튬이온전지를 구현하는 데에 열적 안정성, 기계적 안정성 등 전지 안전과 관련하여 많은 문제를 야기한다. 또한 흐름 특성을 갖는 액체 상태의 전해질은 누액의 위험성이 있기 때문에 고도의 패키징 특성이 요구되며, 이는 플렉서블 전자기기의 모양과 크기에 큰 제약으로 작용한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 액체 상태 전해질 수준의 이온 전도도를 갖는 플렉서블 고체 전해질이 활발히 연구되고 있다. 고체 타입의 전해질은 크게 무기계 전해질과 유기계 고분자 전해질로 분류된다.[23] 황화물, 산화물 및 인산염화물 등으로 대표되는 무기계 전해질을 플렉서블 리튬이온전지에 활용하기 위해서 유연한 지지체를 이용한 연구들이 진행되어 왔으나, 낮은 이온전도도와 조립성으로 인해 리튬이온전지에 도입하는 것에 있어서 많은 어려움이 있다.[24],[25]

그림 19

다양한 플렉서블 무기계 전해질 연구 사례



(a) 유연한 포장재가 도입된 무기계 전해질



(b) 유연한 지지체가 도입된 무기계 전해질

출처: Lee, K. J. et. al.(2012), Jung, Y. S. et. al.(2015)

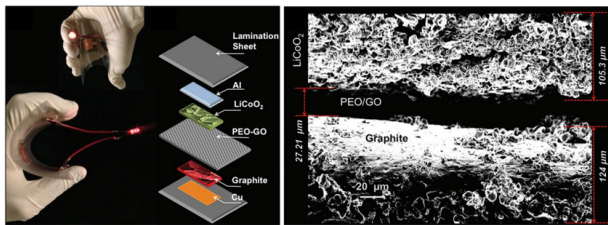
이에 비해 유기계 고분자 전해질은 가공이 용이하고 우수한 유연성으로 인해 플렉서블 리튬이온전지 구현을 위한 물질로 주목을 받고 있다. 플렉서블 리튬이온전지용 고체 고분자 전해질의 개념은 Liu 그룹에서 PEO 기반의 플렉서블 리튬이온전지용 고체 고분자 전해질을 발표하면서 최초로 보고되었다.

각각의 양극 활물질 혹은 음극 활물질 및 도전재를 PEO와 혼합한 후 캐스팅하여 필름 형태의 유연한 전극, 전해질을 제조[23]하였고, 제조된 유연 전극 및 전해질의 압착을 통해 단일 형태의 플렉서블 리튬이온전지를 구현하였다. 이를 기반으로 PEO를 대체하는 고분자가 포함된 고체 고분자 전해질이 다수 연구되었으나, 낮은 이온전도도로 인하여 전기화학 성능, 에너지 밀도, 기계적 강도 및 열적 안정성에 있어서 한계를 보였다. 이를 극복하기 위해 고체 고분자 전해질에 나노 입자를 분산시킨 형태의 복합 고분자 전해질 연구가 진행되었으며, 이러한 복합 고분자 전해질은 기존의 고분자 전해질에 비해 이온전도도 및 전기화학적, 기계적 안정성 향상에 효과적인 것으로 밝혀졌다. 나노 입자의 종류로 세라믹 전해질, 산화 그래핀 등이 있으며 상온에서 10^{-4} S/cm 이상의 이온전도도 확보가 가능하여 기존의 리튬이온전지의 액체 전해질을 대체할 가능

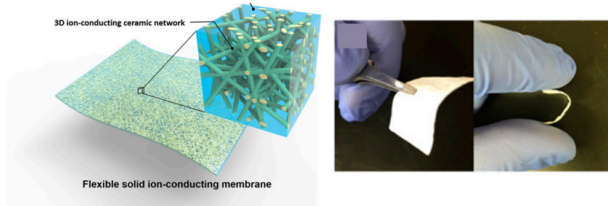
성을 인정받고 있다. 하지만 연구된 대부분의 플렉서블 고체 전해질이 현재까지도 기존의 적층형 제조 방식을 탈피하지 못하고, 전지 조립 후 액체 전해질을 주액하는 방식으로 제조되기 때문에 패키징 문제 등 다양한 형태의 플렉서블 리튬이온전지 구현에 어려움이 있다. <그림 20> [26], [27]

그림 20

다양한 유기계 플렉서블 고분자 전해질 연구 사례



(a) 산화 그래핀이 포함된 복합 고분자 전해질



(b) 세라믹 전해질이 포함된 복합 고분자 전해질

출처: Ardebili, H. et. al.(2015), Hu, L. et. al.(2016)

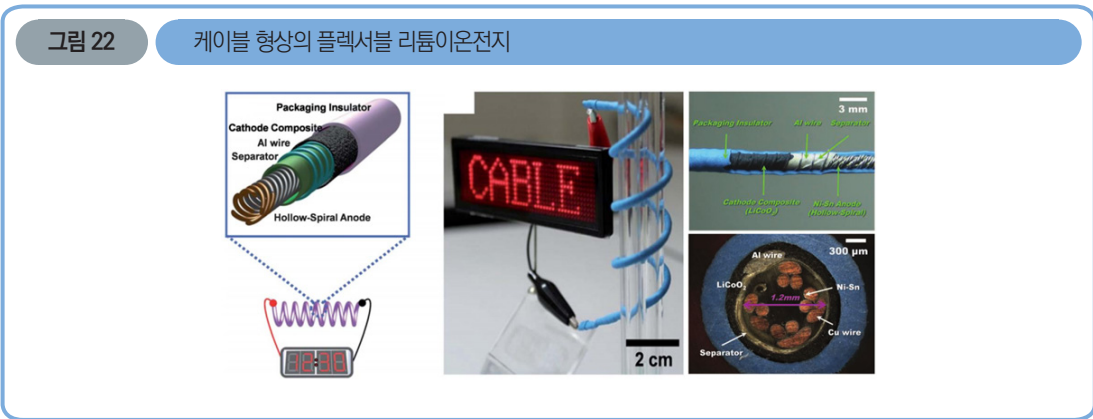
2.2.3 차세대 플렉서블 전지

(1) 다형상 플렉서블 전지

기존의 리튬이온전지는 얇은 시트 형태로 구성되어 있으며, 이를 정해진 규격의 포장재 내에 적층한 후 전해액을 주액하는 방식으로 제조된다. <그림 21> [28] 이렇게 제조된 리튬이온전지는 휴대용 전자기기의 디자인 다양성 확보에 큰 걸림돌로 여겨지고 있다. 따라서 플렉서블 전자기기에 리튬이온전지를 적용하기 위하여 새로운 방식의 전지 구성과 제조 방법에 대한 연구가 필수적이며, 최근 수년간 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.



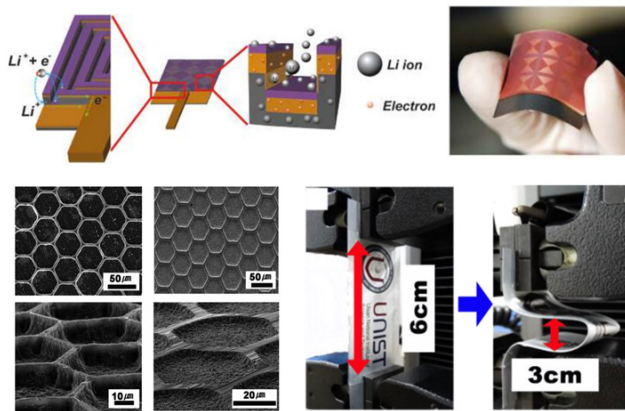
예를 들어, 케이블/와이어 형상의 리튬이온전지는 전방향 굽힘이 가능하기 때문에 가장 이상적인 플렉서블 리튬이온전지 중의 하나라고 할 수 있다. LG화학에서 개발한 케이블 형상의 리튬이온전지를 <그림 22>에 나타내었다. 니켈/주석(Ni/Sn)이 코팅된 구리 와이어 음극과 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET)를 분리막으로 이용하였으며, 나선형 알루미늄 와이어에 양극 활물질이 둘러싸인 케이블 모양의 플렉서블 리튬이온전지를 구현하였다. 이 케이블 형상의 리튬이온전지는 3.5V의 전압, 1.0 mA h cm⁻¹ 수준의 용량과 매우 우수한 유연성을 보였다. 하지만, 아직 낮은 수명 특성과 밀리미터 단위의 큰 크기로 인해 실제 플렉서블 전자 기기에 도입되기에는 아직 해결해야 할 숙제가 많이 남아 있는 실정이다.[29]



3차원 구조를 갖는 플렉서블 리튬이온전지는 구조적 특이성과 우수한 전기화학 특성으로 인해 다양한 플렉서블 전자기기의 전원으로 주목받고 있다. 기존의 시트 형태 리튬이온전지는 굽힘과 접힘 같은 기계적 변형에 따라 각 층을 이루는 구성요소에 가해지는 힘이 상이하므로 유연성을 유지하기 어려운 반면, 3차원 구조의 리튬이온전지는 다양한 구조의 집전체와 전극 모양 구현이 가능함에 따라 기계적 변형에 대해 높은 유연성을 갖는다. 국내 UNIST에서는 다양한 패턴이 형성된 금속 집전체를 제조하고, 그 위에 전극 활물질을 박막 코팅하여 3차원 구조의 리튬이온전지를 구현한 결과를 보고하였다. 이 구조는 집전체와 전극 간의 접착력을 향상시키고 전자와 이온의 이동 경로를 최소화하여 전기화학적 성능을 향상시켰다. 또한, 기존의 평판 금속 집전체를 대체하기 위해 벌집 모양의 집전체를 도입하여 전극의 접착 능력을 향상시킨 결과도 보고되었다.[30],[31]

그림 23

패턴이 형성된 금속 집전체가 도입된 플렉서블 리튬이온전지



(2) 프린터블 전지

앞서 언급한 플렉서블 리튬이온전지들의 경우 기존 적층 방식의 전지 구조는 탈피했지만, 액체 전해액을 주액하기 때문에 안전성 문제와 패키징 문제가 여전히 남아 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방안으로 최근 프린팅 기법을 이용한 리튬이온전지 개발이 보고되고 있다. 프린팅 기법은 간편하고 저렴하며 적용 면적이나 위치에 따른 제한이 적기 때문에 디자인 제약이 최소화 되어야 하는 플렉서블 전자기기에 적합하다.

또한 연속 공정이 가능하므로 전지의 각 구성 요소 간 접착력이 우수하고, 이는 우수한 기계적 변형 특성에 기여한다. 프린팅 기법을 이용한 리튬이온전지의 기본 원리 및 연구 전략을 <그림 24>에 나타내었다. 프린팅 기법을 이용한 리튬이온전지를 구현하기 위해서는 먼저 시스템에 적합한 프린팅 기법을 선택하고, 전지의 모든 구성요소를 프린팅이 가능한 페이스트로 만드는 것이 필요하다. 특히, 프린팅이 가능한 페이스트를 제조하기 위해서는 각 구성 요소들의 분산 상태, 유변학 특성(점도 및 점탄성)에 대한 심도 있는 고려가 요구된다. 프린팅 공정 후 구조적 안정성 또한 충분히 확보되어야 하며, 전지의 기본적인 전기화학적 성능 및 안전성 또한 반드시 고려되어야 한다.[32]



최근 국내 UNIST 에서 발표한 스텐실(stencil) 프린팅 기반 플렉서블 리튬이온전지는 전지의 모양과 크기에 제약이 없고, 매우 우수한 유연성을 갖는다. 젤 상태의 전해질을 포함하는 전극 페이스트를 제조하고 원하는 곳에 프린팅 한 후 광중합 방식을 이용해 고체화한다. 전극 및 전해질을 순차적 프린팅하여 도입하는 공정이기 때문에 각 구성 요소간 계면 저항이 낮게 되고, 이는 기계적 물성 및 전기화학적 특성 안정화에 기

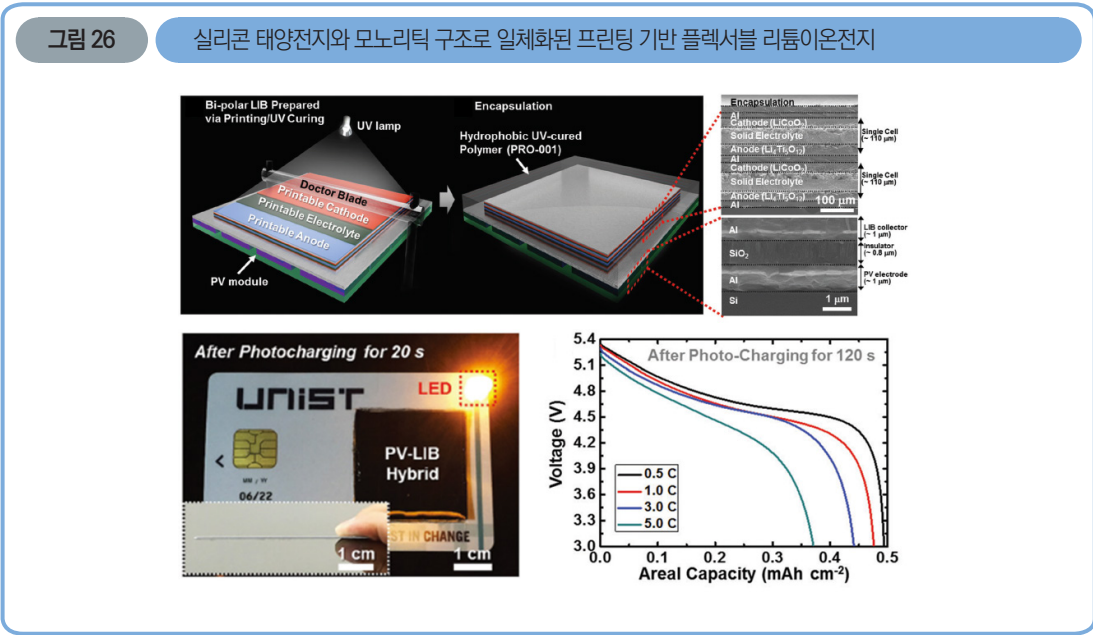
여한다. 실제로 컵과 안경 및 자동차 모형 등 곡면이나 수직면에도 직접 전지 제조가 가능함을 보였으며, 제조된 전지는 우수한 전기화학적 특성을 보였다. 또한, 구성성분의 다양한 설계를 통해 우수한 유연성 및 안전성 확보가 가능한 것으로 보인다.[33],[34]

그림 25

프린팅 기반 플렉서블 리튬이온전지



이러한 프린팅 기반 리튬이온전지와 실리콘 태양전지를 일체형으로 융합하여 모노리틱 구조의 에너지 생성-저장 융합 시스템을 구현하였다. 태양전지에서 생성되는 에너지를 저장하기 위해 도선 연결을 통해 전지와 연결하는 기존 방식은 에너지 손실이 크고, 전지위치의 공간적 제약이 있다. 반면 프린팅 기반 리튬이온전지는 태양전지 후면에 직접 프린팅을 하여 구현되기 때문에 위와 같은 문제의 해결이 가능하다. 이처럼 원하는 곳 어디에서나 프린팅을 통해 전지를 구현할 수 있기 때문에 에너지 생성 시스템 뿐만 아니라 센서 및 전자기기 등에도 도입이 가능할 것으로 예측되고 있다.[35]



03' 결론

본 고에서는 플렉서블 리튬이온전지의 연구개발 동향을 소재, 구조, 공정 및 응용별로 구분지어 고찰하였다. 기존의 리튬이온전지는 기계적 변형이 가해지면 구조 파괴, 전해질 누액 및 전기적 단락 등의 여러 문제가 발생하여 플렉서블 기기용 전원으로 사용되기에는 많은 한계를 보이고 있다. 이에 대한 해결 방안으로, 플렉서블 리튬이온전지에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 주목할 만한 연구 결과로는 기계적 유연성이 취약한 금속 집전체를 대체하기 위한 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀 등의 전자 전도성이 높은 저차원 탄소 소재를 이용한 플렉서블 전극 구조들이 보고되었으며, 3차원 섬유 구조의 종이와 직물을 이용한 플렉서블 전극 연구 또한 소개되었다. 기존 리튬이온전지에 널리 사용되고 있는 액체 전해질은 열에 취약하고,

흐름 특성으로 인해 누액 및 발화·폭발 위험성이 항상 존재한다. 이를 극복하기 위해 높은 이온 전도도와 함께 우수한 기계적 유연성이 확보된 플렉서블 고체 전해질 개발이 진행되고 있다. 이러한 소재 측면에서의 연구 외에도, 기존의 원통형, 각형 및 파우치 등의 정형화된 형태에서 벗어난 전지를 개발하기 위한 시도로서, 전방향 기계적 변형이 쉬운 다형상 플렉서블 전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 이외에도 최근 주목할 만한 연구 동향으로 기존의 적층 혹은 와인딩 방식의 전지 조립 공정과는 전혀 다른 방식을 채택한 프린터블 전지에 관한 연구가 보고되고 있다. 프린팅 기법에 기반을 둔 프린터블 전지는 제조 공정이 간단하며, 전지의 모양과 크기에 제약이 없어 전자 기기에 직접 전지 제조가 가능함을 보였다.

형태 및 기계적 변형이 제한적인 기존 리튬이온전지와는 달리, 모양 및 치수가 다양하며 쉽게 구부러지거나 접힐 수 있는 플렉서블 리튬이온전지는 롤업 디스플레이나 트랜지스터, 센서 등과 같은 다양한 플렉서블 일렉트로닉스들의 전원으로 매우 큰 주목을 받고 있다. 향후 지속적인 전지 성능 향상과 함께, 전자피부(Electronic Skin), 바이오메디컬(Biomedical), 소프트 로봇(Soft Robots), 뇌-기계 인터페이스(Brain-Machine Interface, BMI) 등 신규 응용 분야들과의 기술적 융합을 통해, 미래 웨어러블 및 IoT 기기의 핵심 전원으로 자리 잡을 것으로 기대된다.

Sang-Young Lee

저자
이상영

학력

한국과학기술원(KAIST) 화학공학 박사
한국과학기술원(KAIST) 화학공학 석사
서울대학교 공업화학 학사

경력

現) 울산과학기술원(UNIST) 에너지 및 화학공학부 교수
前) 강원대학교 화학공학과 부교수
前) LG화학 배터리연구소 책임연구원

Jung-Hwan Kim

저자
김정환

학력

강원대학교 화학공학 학사

경력

現) 울산과학기술원(UNIST)
에너지 및 화학공학부 석박사과정

Ju-Myung Kim

저자
김주명

학력

강원대학교 화학공학 학사

경력

現) 울산과학기술원(UNIST)
에너지 및 화학공학부 석박사과정

Se-Hee Kim

저자
김세희

학력

울산과학기술원(UNIST) 에너지공학 석사
강원대학교 화학공학 학사

경력

現) 울산과학기술원(UNIST)
에너지 및 화학공학부 박사과정

참고문헌

1. Dunn, B. et. al. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* 334, 928(2011).
2. Zhou, G. Li, F. & Cheng, H.-M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. *Energy & Environmental Science* 7, 1307(2014)
3. Bruce, P. G. et. al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials* 11, 19(2012).
4. Han, R. P. S. et. al. Novel pliable electrodes for flexible electrochemical energy storage devices: Recent progress and challenges. *Advanced Energy Materials* 6, 1600490(2016)
5. Sun, X. et. al. Flexible rechargeable lithium ion batteries: Advances and challenges in materials and process technologies. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 10712(2014)
6. Park, M. et. al. Issues and challenges facing flexible lithium-ion batteries for practical application. *Small* 1702989(2017)
7. 차세대 배터리 기술 및 상용화 전망, SNE Research(2017)
8. Cui, Y. et al. Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries. *ACS Nano* 4, 5843(2010)
9. Bao, Z. et al. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube conducting polymer hydrogel network for high performance flexible battery electrodes. *Advanced Energy Materials* 4, 1400207(2014)
10. Arias, A. C. et al. A high areal capacity flexible Lithium-ion battery with a strain-compliant design. *Advanced Energy Materials* 5, 1401389(2015)
11. Han, R. P. S. et al. Controlled synthesis of core-shell carbon@MoS₂ nanotube sponge as high-performance battery electrodes. *Advanced Materials* 28, 10175(2016)
12. Wallace, C. G. et al. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chemistry of Materials* 21, 2604(2009)

13. Kang, K. et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper. *Energy & Environmental Science* 4, 1277(2011)
14. Li, F. et al. Graphene-based integrated electrodes for flexible lithium ion batteries. *2D Materials* 2, 024004(2015)
15. Wei, B. et al. Highly flexible graphene/Mn₃O₄ nanocomposite membrane as advanced anodes for Li-ion batteries. *ACS Nano* 10, 6227(2016)
16. Kim, J.-K. et al. Exceptional electrochemical performance of freestanding electrospun carbon nanofiber anodes containing ultrafine SnO_x particles. *Energy & Environmental Science* 5, 9895(2012)
17. Liu, T. et al. Flexible electrospun carbon nanofiber@NiS core/sheath hybrid membranes as binder-free anodes for highly reversible lithium storage. *Advanced Materials Interfaces* 3, 1500467(2016)
18. Lee, S.-Y. et al. 1D Building blocks-inermingled heteronanomats as a platform architecture for high-performance ultrahigh-capacity lithium-ion battery cathodes. *Advanced Energy Materials* 6, 1501594(2016)
19. Lee, S.-Y. et al. All-Nanomats lithium-ion batteries : A new cell architecture platform for ultrahigh energy density and mechanical flexibility. *Advanced Energy Materials* 7, 1701099(2017)
20. Ajayan, P. M. et al. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U. S. A.* 104, 13574(2007)
21. Lee, S.-Y. et al. Hetero-nanonet rechargeable paper batteries: Toward ultrahigh energy density and origami foldability. *Advanced Functional Materials* 25, 6029(2015)
22. Skorobogatiy, M. et al. Flexible, solid electrolyte-based lithium battery composed of LiFePO₄ cathode and Li₄Ti₅O₁₂ anode for applications in smart textiles. *Journal of The Electrochemical Society* 159, A349(2012)
23. Cui, Y. et al. Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives. *Advanced Materials* 29, 1603436(2017)

24. Lee, K. J. et. al. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems. *Nano Letters* 12, 4810(2012)
25. Jung, Y. S. et. al. Bendable and thin sulfide solid electrolyte film: A new electrolyte opportunity for free-standing and stackable high-energy all-solid-state lithium-ion batteries. *Nano Letters* 15, 3317(2015)
26. Ardebili, H. et. al. Flexible thin-film battery based on graphene-oxide embedded in solid polymer electrolyte. *Nanoscale* 7, 17516(2015)
27. Hu, L. et. al. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences the U. S. A.* 113, 7094(2016)
28. Ajayan, P. M. et. al. Design considerations for unconventional electrochemical energy storage architectures. *Advanced Energy Materials* 5, 1402115(2015)
29. Kim, J. Y. et. al. Cable-type flexible lithium ion battery based on hollow multi-helix electrodes. *Advanced Materials* 24, 5192(2012)
30. Cho, K. Y. et. al. Graphite/silicon hybrid electrodes using a 3D current collector for flexible batteries. *Advanced Materials* 26, 2977(2014)
31. Park, S. et. al. Flexible high-energy Li-ion batteries with fast-charging capability. *Nano Letters* 14, 4083(2014)
32. Lee, S.-Y. et. al. Current status and challenges in printed batteries: Toward form factor-free, monolithic integrated power sources. *ACS Energy Letters* 3, 220(2018)
33. Lee, S. -Y. et. al. Printable solid-state Lithium-ion batteries: A new route toward shape-conformable power sources with aesthetic versatility for flexible electronics. *Nano Letters* 15, 5168(2015)
34. Lee, S. -Y. et. al. Flexible/shape-versatile, bipolar all-solid-state lithium-ion batteries prepared by multistage printing. *Energy & Environmental Sciences* 11, 321(2018)
35. Lee, S. -Y. et. al. Monolithically integrated, photo-rechargeable portable power sources based on miniaturized Si solar cells and printed solid-state lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Sciences* 10, 931(2017)

02

중대형 전력저장시스템(ESS)용 저가 나트륨 이차전지 기술

한국과학기술연구원 에너지저장연구단
정경윤 단장 (kychung@kist.re.kr)
김상옥 박사 (kimsok82@kist.re.kr)
최원창 박사 (wonchangchoi@kist.re.kr)

01 | 서론

21세기에 이르러 시작된 스마트 전자기술의 급격한 발전과 친환경 운송수단, 로봇 등 신개념 첨단기기의 지속적인 등장에 비추어 볼 때, 다가올 미래 사회에서는 전지의 중요성이 급속도로 증가할 것으로 전망된다. 현재에도 수많은 종류의 전지가 가정 및 산업용으로 널리 사용되고 있다. 스마트폰, 노트북 PC, 디지털 카메라 등 소형 전자기기가 널리 보급되고, 개인이 다수의 전지를 몸에 지닌 채 생활하고 있으며, 향후 이러한 전지의 사용량은 더욱 많아질 것으로 예상된다. 전지는 한 번 사용 후 폐기하는 일차전지와 수백 회 이상 재충전해서 사용할 수 있는 이차전지로 구분할 수 있는데, 이 중 미래사회의 핵심 전원으로 역할이 기대되는 것은 이차전지이다. 이차전지는 양극(Cathode), 음극(Anode), 전해질(Electrolyte), 분리막(Separator)의 4대 핵심소재로 구성되어 있으며, 전해질 내의 이온이 분리막을 통과하며 양극 및 음극 소재와 반응하는 과정을 통해 전기에너지를 저장하고 방출한다. 따라서 이차전지 시스템의 성능 및 특성은 4대 핵심 소재의 종류와 구성에 의해 크게 영향을 받게 된다.

지금까지 개발된 다양한 이차전지 시스템 중 성능 측면에서 가장 우수하여 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 것은 리튬이온 이차전지이다. 리튬이온 이차전지는 전지 내부에 존재하는 리튬 이온을 전기 에너지의 생산과 저장을 위해 이용한다. 금속원소 중 가장 가볍고 동시에 가장 낮은 반응 전압을 가지는 리튬을 사용하므로 이론적으로 매우 높은 단위 무게당 에너지 밀도¹⁾를 얻을 수 있어 이차전지 시장의 중심적인 역할을 수행해 왔다. 이러한 리튬이온 이차전지는 1991년 일본 기업인 소니가 처음 상용화에 성공하여 시장에 출시한 이후 현재까지 약 25년 동안 소형 모바일 전자기기의 전원으로 널리 사용되어 왔다. 한국은 삼성 SDI, LG 화학을 중심으로 2000년대 초반부터 리튬이온전지 시장에 진입하였고, 빠른 속도로 성장하여 2012년 경 일본을 제치고 세계시장 점유율 1위를 달성하였으며, 2015년 세계시장의 약 44.7%(98.5억 달러)를 점유하였다. 최근 들어 전기자동차(EV: Electric Vehicle)의 보급 및 전력저장장치(ESS: Energy Storage System)의 필요성 증대에 힘입어 중대형 전지 시장이 확장하고 있는 상황에서 리튬이온 이차전지

1) 약 570 Wh/kg (실제 에너지 밀도 200 Wh/kg이하)

수요가 더욱 증가할 것으로 예상되며, 세계 이차전지 시장 역시 급성장하여 2018년 약 275억 달러에 이를 것으로 전망된다.

새로운 응용 분야가 늘어나고 시장이 빠르게 확대됨에 따라 기존 리튬이온 이차전지는 핵심성능이 한계에 다다르고 있다. 기존 시스템은 층상구조 산화물 양극과 층상구조 흑연 음극으로 구성되어 있는데, 전극소재의 구조와 조성의 최적화를 통해 현재 이론용량에 근접하는 용량을 사용할 수 있는 수준에 이르렀다. 따라서 리튬이온 이차전지가 소형 이차전지 시장 뿐 아니라 자동차 등 중대형 전지 시장에 중추적으로 활용되기 위해서는 용량, 수명, 출력, 안전성, 가격 등 모든 측면이 혁신적으로 개선된 새로운 개념의 전극소재 원천기술 개발이 선행되어야 하고 신규 소재의 성능을 극대화할 수 있는 제조기술도 함께 개발되어야 한다. 더 나아가서는 궁극적으로 자원고갈에 따른 가격 상승이 우려되는 리튬을 사용하는 리튬이온 이차전지를 대체할 수 있는 차세대 이차전지 기술 개발이 필요하다.

기존 리튬이온 이차전지 시스템의 한계를 극복하고, 성능의 고도화 및 신규 응용 분야로의 성공적인 적용을 위해 전기자동차용으로는 전고체전지, 금속공기전지, 리튬황전지 등이 전력저장용으로는 나트륨이온전지, 다가이온전지, 레독스흐름전지 등이 차세대 전지의 유망 후보 기술로 개발되고 있다. 이들 차세대 이차전지는 다시 크게 현재의 전지 시스템과 같이 리튬을 반응물질로 이용하지만 소재 및 셀 구조의 개선을 통해 용량, 수명, 에너지밀도, 안전성 측면이 향상된 시스템과 리튬을 대체할 수 있는 원소를 반응물질로 이용하는 시스템으로 분류할 수 있다. 본 고에서는 대표적인 저가형 차세대 이차전지 중 하나인 나트륨 이차전지 시스템의 원리, 활용 분야, 개발동향 등에 대해 다루고자 한다.

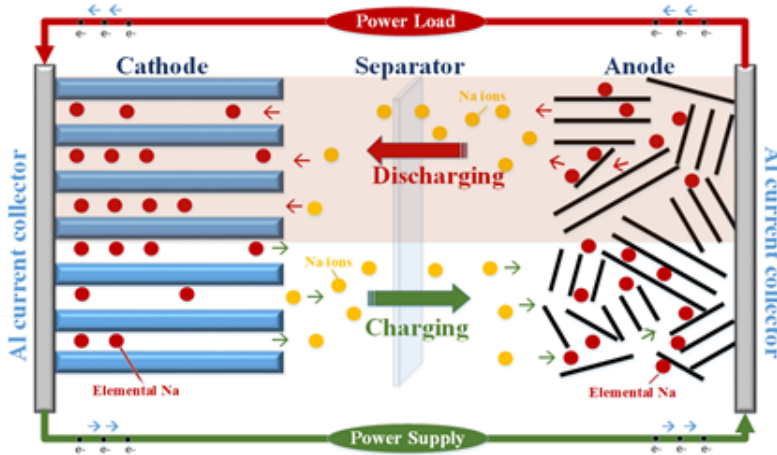
1.1 나트륨 이차전지란?

나트륨 이차전지는 나트륨이온전지, 나트륨이온 이차전지, 소듐이온전지 등으로도 불리며 다른 이차전지와 마찬가지로 양극 및 음극 소재, 전해질, 분리막의 4대 구성 요소로 이루어져 있다. <그림 1>과 같이 이 시스템은 반응물질로 리튬 이온 대신 나트륨 이온을 이용하는 것이 특징으로, 리튬과 유사한 화학적 성질을 지닌 나트륨을 사용한다. 때문에 기존의 리튬 이차전지와 유사하게 충/방전 과정에서 층상구조의 전극소재에

이온이 탈/삽입되는 원리로 작동한다. 구체적으로 충전 과정에서는 양극 소재에 함유되어있던 나트륨이 나트륨 이온으로 빠져나와 전해질 내부를 이동하여 음극소재 표면에서 외부 도선을 따라 이동한 전자와 만나 음극 소재 구조 내부로 삽입된다. 반대로 방전 과정에서는 음극소재에서 방출된 나트륨 이온이 양극 소재 표면에서 반대방향으로 이동한 전자와 만나 양극 소재 내부로 삽입되는 가역적인 산화/환원 반응을 형성시킨다.

그림 1

나트륨 이차전지의 구조 및 작동원리



출처: J. Tang et al.(2015)

전지 구동 시 전하전달 매개체로 리튬에 비해 무거운 나트륨을 이용하기 때문에 나트륨 이차전지는 단위 무게당 에너지 밀도가 크게 우수하다고 볼 수는 없다. 그러나 나트륨은 <표 1>과 같이 상대적으로 부존량이 풍부하고 저가이므로 머지않은 미래에 자원고갈과 가격 급등이 예상되는 리튬을 대체하여 무게와 부피의 제한을 크게 받지 않는 대용량 ESS용 이차전지 시스템으로의 활용 가능성이 매우 높다. 또한, 나트륨은 표준 환원전위가 리튬 대비 0.3V 정도 높아 음극 집전체로 구리 대신 알루미늄을 사용할 수 있어 이차전지의 무게를 줄이고 제조비용을 더욱 절감시킬 수 있다. 현재 리튬이온전지 제조기술, 장비, 부속품 등 제조 인프라를 적극 활용할 수 있어 상용화를 앞당길 수 있다는 장점이 있다.

표 1 리튬과 나트륨의 특성 비교

원소	나트륨	리튬
양이온 반경(Å)	0.97	0.68
원자량(g/mol)	23	6.9
표준환원전위(V vs. SHE)	-2.7	-3.04
배위 선호	8면체, 프리즘	8면체, 4면체
녹는점(°C)	97.7	180.5
자원 부존량(mg/kg)	23600	20
탄산염(carbonate) 가격(\$/ton)	~150	~6000

출처 : H. Pan et al. (2013)

그러나 나트륨 이온의 경우, 리튬 이온에 비해 크기가 약 50% 커서 탈/삽입이 가능한 전극소재의 종류가 상대적으로 제한적이므로 새로운 양극 및 음극 소재의 설계 및 합성기술 개발이 필수적으로 요구되고 있다. 이와 함께, 신규 전극소재와의 부반응이 적고 동시에 우수한 전기화학 충/방전 효율을 달성할 수 있는 나트륨 이차전지 시스템에 적합한 전해질의 개발도 필요하다.

1.2 나트륨 이차전지 기술의 필요성 및 응용 분야

현재 인류는 화석연료 고갈로 인한 심각한 에너지 위기에 당면하고 있다. 특히 우리나라는 에너지의 97% 이상을 해외에 의존하고 있는 에너지자원 절대부족 국가이다. 이러한 상황에서, 이차전지는 에너지 효율화를 통해 에너지 소비량을 줄이고 온실가스 배출을 저감하는 에너지저장의 핵심수단으로 휴대용 IT기기, 친환경 자동차, 전력저장까지 여러 분야에 활용되어, 에너지 위기극복방안으로 부상하고 있다. 현재 사용되고 있는 이차전지로는 리튬이차전지가 주를 이루고 있으나, 이차전지의 응용 분야가 소형 모바일 IT에서 전기자동차, 전력저장산업 등 중대형 응용처로 확대 되면서, 향후 리튬의 고갈과 원재료 가격의 급등이 우려되고 있다.

앞서 언급한 바와 같이 전기자동차, 전력저장 산업 등 리튬이온 이차전지 응용분야의 확대로 리튬의 수요가 급격히 증가할 것으로 전망된다. 그러나 리튬의 매장량은 주로 남미, 오세아니아의 특정국가(칠레, 볼리비아, 호주, 아르헨티나 등)에 분포하여 수요-공급의 불균형과 제한된 공급자에 의해 향후 과도한 가격 상승이 예측되고 있다<그림 2>.

그림 2

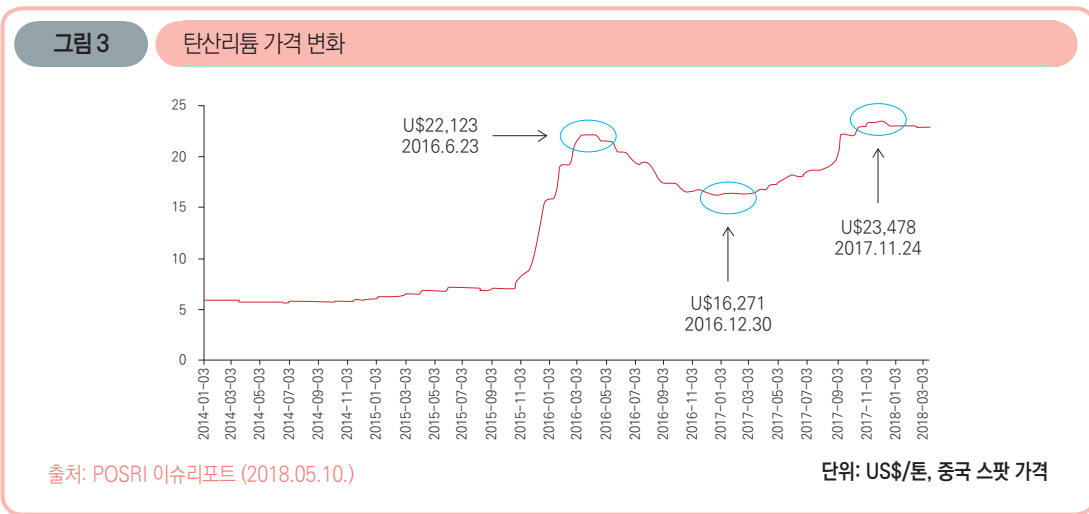
전세계 리튬 매장량 및 분포 현황



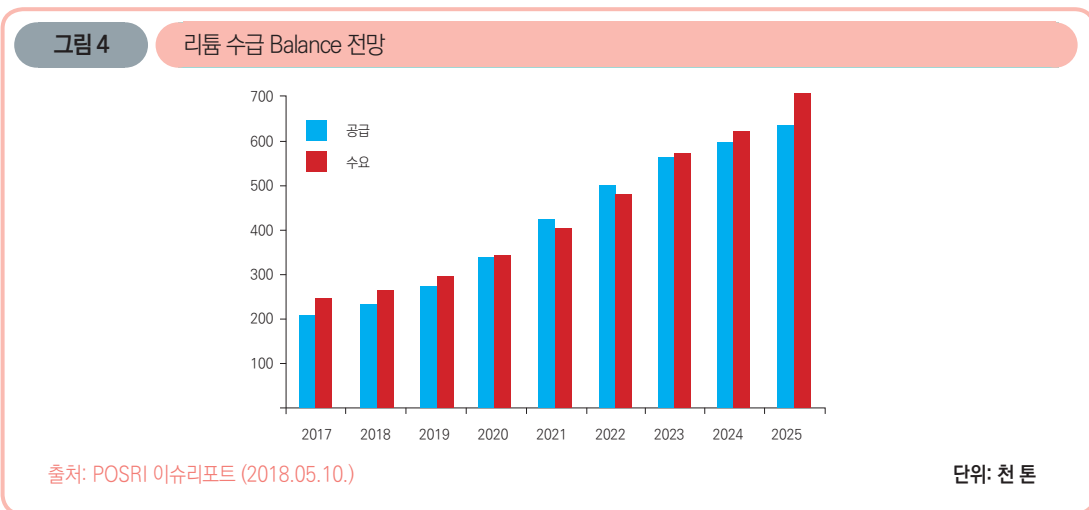
Ranking	Country	2007	2008	2009			
1	Chile	12,000	47%	10,600	42%	7,400	42%
2	Australia	6,910	27%	6,280	25%	4,400	25%
3	China	2,100	8%	3,290	13%	2,300	13%
4	Argentina	3,000	12%	3,170	12%	2,200	12%
5	Portugal	570	2%	700	3%	490	3%
6	Canada	707	3%	690	3%	480	3%
7	Zimbabwe	300	1%	500	2%	350	2%
8	Brazil	180	1%	160	1%	110	1%
Total		25,800	100%	25,400	100%	18,000	100%

출처: Geologist And Industrial Minerals Expert & US Geological Service

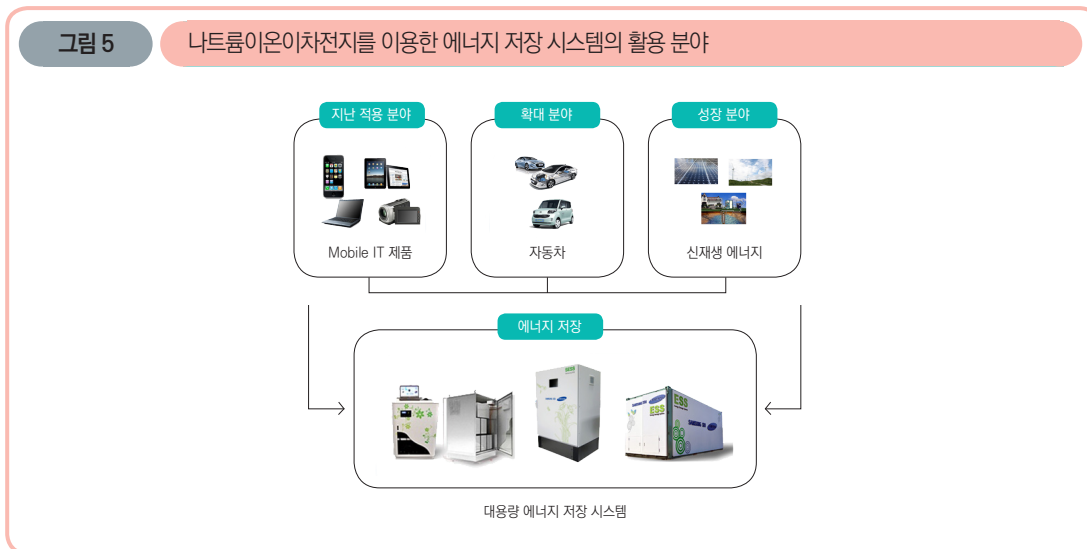
리튬의 수급 현황을 보면, 최근 전기자동차 확산으로 리튬 수요가 빠르게 늘고 있으며, 2015년 US\$ 6,000/톤 수준이던 이차전지용 탄산리튬 가격은 2018년 4월 3일 기준 US\$23,100/톤을 나타내고 있다<그림 3>. 이는 전기자동차 시장의 확대 전망이 우세해지면서 이차전지의 핵심 원료 중 하나인 리튬의 확보 경쟁이 주요 원인인 것으로 파악되고 있다. 2015년 이후 현재까지 글로벌 리튬 수급은 공급 부족으로 인해 재고가 없는 상황이다.



공급 전망을 살펴보면, 2025년 리튬의 총공급량은 638,665톤으로 2017년 209,341톤 대비 약 3배 증가할 것으로 보이나, 전기차를 바탕으로 한 수요가 꾸준히 증가하여 2023년 이후에는 공급 부족 상황이 지속될 것으로 예측이 된다<그림 4>. 이와 같은 리튬 부족 현상을 극복할 수 있는 혁신적 대안이 필요한 상황에서 나트륨 기반의 신규 소재가 개발되면, 자원고갈로 인한 기존의 중대형 이차전지의 가격 상승을 억제하고 나아가 낮추는 효과가 발생한다. 이는 현재 리튬 부족으로 둔화되고 있는 이차전지 시장의 규모를 획기적으로 늘리는 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다.



전술한 바와 같이 나트륨 이차전지는 나트륨을 리튬 대신 전극 내 삽입/탈리시켜 에너지를 저장하는 차세대 이차전지이다. 나트륨은 리튬에 비해 상대적으로 풍부하므로 저가이고, 쉽게 회수 가능하며, 향후 에너지 저장 시스템과 같은 저가 및 장수명형 전지 구현 시 반드시 필요한 시스템으로 연구가 필요하다. 나트륨은 리튬과 비교 시 전세계에 골고루 분포되어 있어 경제성 관점이 크다. 이차전지의 특성을 에너지 밀도, 출력 밀도, 가격경쟁력, 안정성, 수명 특성면으로 정리하면 나트륨 이온을 기반으로 하는 이차전지는 리튬이차전지 대비 가격경쟁력 및 안정성을 혁신적으로 향상시킬 것으로 기대된다. 이에 따라 응용분야도 경제성을 중시하는 대용량 에너지 저장 시스템 분야로 집중될 것으로 전망된다<그림 5>.



1.3 나트륨 이차전지의 국가별 개발 동향

전력저장 시스템(ESS) 등 대용량 이차전지에 대한 많은 관심에 비해, 국내의 산업계에서 진행되고 있는 연구개발은 아직 초기 단계이다. 또한 관련 정부지원 연구개발은 기존에 다른 용도로 개발 완료된 리튬이온 이차전지를 활용한 실증사업에 초점이 맞추어져 있어 대규모 실증 단계에 아직 이르지 못한 상태이다. 국내 ESS 실증 현황으로는 제주 스마트그리드 실증단지에서 5kWh급 가정용 ESS를 실증한 예와 대구 100가구에

10kW급 리튬이온전지 시스템 실증사업이 추진된 바 있다. 해외의 경우도 국내와 마찬가지로 전력저장 시스템 실증 및 보급화가 아직 활성화 되지는 않았으나 시장 주도권 선점을 위하여 정부 주도의 연구개발 지원 및 다양한 실증·보급 사업이 진행되고 있는 상황이다. 미국의 경우 에너지국(DOE) 산하 ESS 프로젝트 대부분이 이차전지 타입의 저장에 관한 것이며, 여전히 대다수의 연구가 리튬이온전지에 집중되고 있는 실정이다. 하지만 최근 전자동차의 보급 및 이에 따른 리튬이온전지의 수요 증가에 따라 리튬 원자재의 가격이 빠른 속도로 증가하고 있다. 또한 나트륨이온전지 등 저가의 전력저장시스템에 대한 요구가 증가하고 있다. 이러한 상황에 대응하기 위한 나트륨 이온전지 관련 국가별 기술 개발 동향은 다음과 같다.

1.3.1. 한국

2010년 이후부터 한국과학기술연구원(KIST), 전자부품연구원(KETI), 삼성전자종합기술원(SAIT) 등 일부 기관에서 기초 선행 연구를 시작하였으며, 산업계에서는 SK 이노베이션에서 나트륨 이차전지 관련 연구개발을 진행하였으나 아직 초기 단계이다. 학계 및 연구계에서는, 한국과학기술원(KAIST), 서울대학교, 울산과학기술원(UNIST), 한양대학교 등에서 나트륨 이차전지용 산화물 양극소재 및 음극소재에 대한 이론적인 연구를 실시하고 있다. 또 경상대학교에서는 FeS_2 , Ni_3S_2 계 나트륨 이차전지용 음극소재에 대한 반전지(half cell)를 평가하여 각각의 개발소재에 대한 초기용량, 초기효율 및 수명 특성을 보고하고 있다. 세종대학교에서는, 탄소 코팅된 $\text{O}_3\text{-NaCrO}_2$ 양극소재를 제조하여 10^{-1} S/cm 수준으로 전기전도도를 향상시킴으로써, 150 C-rate의 매우 높은 전류밀도에서 99 mAh/g의 방전용량을 발현하는 고효율 혁신소재를 연구개발하고 있다. 또한, 자동차부품연구원에서는, 터널형 결정구조를 갖는 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 망간계 양극산화물 입자 표면에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT: Multi-walled carbon nanotube)/ Al_2O_3 를 복합 코팅하여 표면을 안정화시킴으로써, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 고율방전 및 수명 특성을 향상하는 기술을 개발하고 있다. 또한 한국과학기술연구원에서는 SiOC가 균일 코팅된 저가의 안티몬 합금 음극소재를 개발하여, 550 mAh/g 이상의 높은 초기 충전 용량과 향상된 수명 특성 결과를 확보하고 있다. 연세대학교에서는 $20\mu\text{m}$ 이하의 수준에서 나트륨 이차전지 구동이 가능한 신규 분리막 및 전해액 조성에 관한 연구를 수행 중에 있다고 보고한 바 있다. 최근 다수의 대학들이 나트륨 이온전지 관련 연구를 수행하고 있는 것으로 파악되고 있다.

1.3.2. 미국

이차전지 원천기술 관련 주요 선진국 중 하나인 미국의 대표적인 기술개발 동향은 다음과 같다. 나트륨 이온전지의 대표적인 양극소재 군으로는, 층상(Layered)구조 전이금속 산화물과 다음이온(Polyanionic) 화합물이 있으며, 층상구조 전이금속 산화물의 경우 산소 음이온의 적층(Stacking) 구조와 나트륨 양이온 자리(Sites)의 형태에 따라 P(Prismatic)- 및 O(Octahedral)-type으로 크게 구분된다. 미국 MIT 대학의 Ceder 교수팀에서는, O3-type 적층구조의 망간계 전이금속 산화물인 O3-NaMnO₂를 제조하여 197 mAh/g의 높은 초기 방전용량을 나타냈으나, 다수의 전압 평탄영역(Plateau region)이 존재하여 충/방전 중 반응 저항이 크고 20 사이클 이내에 용량이 저하되는 단점이 있다. 미국의 C. Delmas 연구팀은 높은 에너지 밀도를 갖는 Na_xCoO₂, Na_xVO₂에 관한 연구를 집중적으로 진행 중이며, 미국 Maryland 대학의 Wang 교수팀에서는 안티몬/탄소 나노섬유(Sb/C Nanofiber)와 주석/탄소 나노입자(Sn/C nanoparticle) 음극소재를 제조하여 각각 422 mAh/g와 295 mAh/g의 높은 초기 충전 용량을 달성하였다. 특히 Sb/C 나노선의 경우, 300 사이클 충·방전 후에도 350 mAh/g의 높은 가역용량을 유지하고 있다고 보고하고 있다. 또한, 미국의 Pacific Northwest 국립연구소 연구팀은 나노 와이어 형태의 Na₄Mn₉O₁₈ 양극 소재를 개발하였으며 높은 결정성과 안정적인 구조, 짧은 확산거리에 의해 128 mAh/g의 높은 가역용량과 우수한 수명 달성 기술을 개발하고 있다.

1.3.3. 일본

일본 큐슈 대학의 Okada 교수팀에서는 Sumitomo Chemical Co. 사로부터 제공받은 하드카본(유기계 폴리머를 1600 °C 고온 열처리하여 제조)을 나트륨 이차전지용 음극소재로 적용하여, 290 mAh/g의 높은 초기 충전 용량과 50 사이클까지 90% 이상의 우수한 용량유지율을 나타낸 결과를 보고하고 있다. 일본 교토대의 Hagiwara 교수 그룹은 NaFSI와 KFSI를 이용한 용융염(Molten Salt) 개념의 전해액을 발표하였으며 57~150°C의 온도범위에서 작동하여 고온형 및 상온형 나트륨이온전지용 전해액으로 가능하다고 보고한 바 있다.

02' 나트륨 이차전지 핵심소재 기술

2.1 양극소재 기술

2.1.1. 층상구조 나트륨 전이금속 산화물계 소재 기술

리튬 이차전지 대비 낮은 나트륨 이차전지의 에너지밀도를 높이기 위해 높은 가역 용량을 갖는 양극소재의 개발이 시급하게 요구되고 있으며, 현재에도 고용량의 양극소재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 가장 오래전부터 이루어져 온 연구는 1980년부터 진행된 층상구조의 전이금속 산화물에 관한 것이었다. 대표적으로 나트륨 이온이 가역적으로 탈/삽입 할 수 있는 물질로서 예를 들면 NaCoO_2 , NaNiO_2 , NaFeO_2 , NaMnO_2 , NaCrO_2 와 같은 물질들이 보고되었다. 이들은 리튬 이차전지의 층상계 양극 산화물과 동일하게 팔면체 자리에 나트륨 이온이 위치하는 R3-m 공간군의 O3 구조를 가진다. 이들은 높은 이론용량을 가지며 동시에 리튬이온 이차전지에서의 층상구조 양극소재와 유사한 충·방전 메커니즘(mechanism)을 가지기 때문에 연구에서 개발되었던 선행 기술들을 무리 없이 적용할 수 있다는 점에서 강점이 있다.

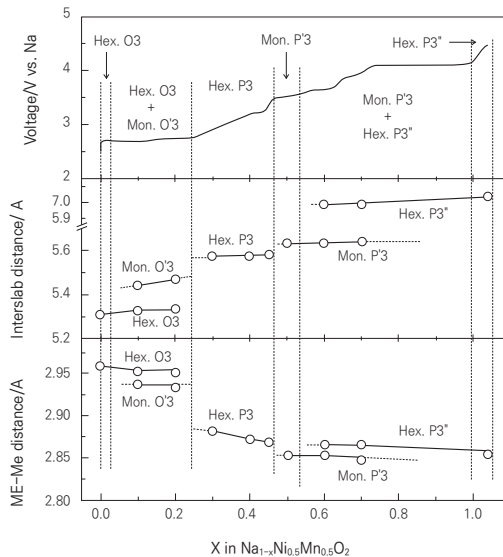
주목할 만한 물질로는 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 의 redox couple과 비활성인 Mn^{4+} 를 활용하는 Ni-Mn계 산화물이 있다. Ni-Mn 조성의 층상구조 산화물은 리튬 이차전지의 이미 양극소재에서도 널리 연구되어 뛰어난 전기화학적 성능을 보여주었고, 나트륨 이온전지 양극소재로서도 적용되어 많은 연구사례가 보고된 바 있다. 리튬 이차전지에서보다 더 긍정적인 측면은 리튬 이차전지의 양극소재에서 구조 열화 원인으로 제시되었던 문제가 동일한 전이금속 조성의 나트륨 산화물에서는 나타나지 않는다는 것이다. 예를 들어 Komaba 연구팀은 리튬 이차전지의 층상구조 양극소재인 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 와 나트륨 이차전지의 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 충/방전 거동 및 열화 현상을 비교하였으며[5] $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 경우 Li^+ 이온(0.76 Å)과 Ni^{2+} 이온(0.69 Å)의 비슷한 이온 반경으로 인하여 층상 구조 내의 3b site의 Li^+ 이온과 3a site의 Ni^{2+} 이온 사이에서 발생하는 양이온 무질서도(cation disordering) 증가 현상의 문제가 심각하게 발생한다. 이는 충/방전 시 Li^+ 이온의 확산을 방해하고, 전이금속과 리튬 사이의 정전기적 반발력으로 Li^+ 이온의 이동도를 저하시킨다. 이에 반해 동일 전이금속 조성의 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 에서는 Na^+ (1.02 Å)이온과 Ni^{2+} (0.69 Å)이온의 이온 반경 차이가 크기 때문

에 $\text{Na}^+/\text{Ni}^{2+}$ 의 양이온 무질서 현상이 매우 적게 발생하므로 소재 개발 시 이 문제에 대해 배제할 수 있다는 장점이 있다.

이러한 Na^+ 이온의 큰 이온반경이 위와 같이 유익한 측면도 있지만 한편에서는 오히려 리튬이온 이차전지 양극소재에서는 크게 두드러지지 않던 문제를 일으키기도 한다. 큰 Na^+ 이온이 층상구조 내에서 탈/삽입 시 격자의 부피를 크게 변화시키기 때문에 충/방전 과정 동안 구조 내의 전이금속과 산소 이온 사이의 결합을 유지하기 위해 물질은 계속해서 상전이(phase transformation)를 일으킨다. 이는 충/방전 곡선에서 여러 단계의 평탄전위(plateau) 구간으로 나타나는데 위에서 언급된 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 경우 아래 그림과 같이 완전히 충전되는 4.5 V까지 수많은 평탄전위 구간을 보인다(그림 6). 전위가 증가하면서 $\text{O}3-\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 는 최초 육방정(hexagonal)의 $\text{O}3$ 구조에서 P3, P'3, 단사정(monoclinic), 다시 육방정 P3"까지 슬랩 간 거리와 전이금속 간 거리를 계속해서 변화시키며 복잡한 상전이를 일으키면서 격자 간 Na^+ 이온의 탈리가 일어난다.[6]

그림 6

$\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 전압 별 충전 단계에 따른 슬랩(slab) 및 전이금속 간 거리 비교

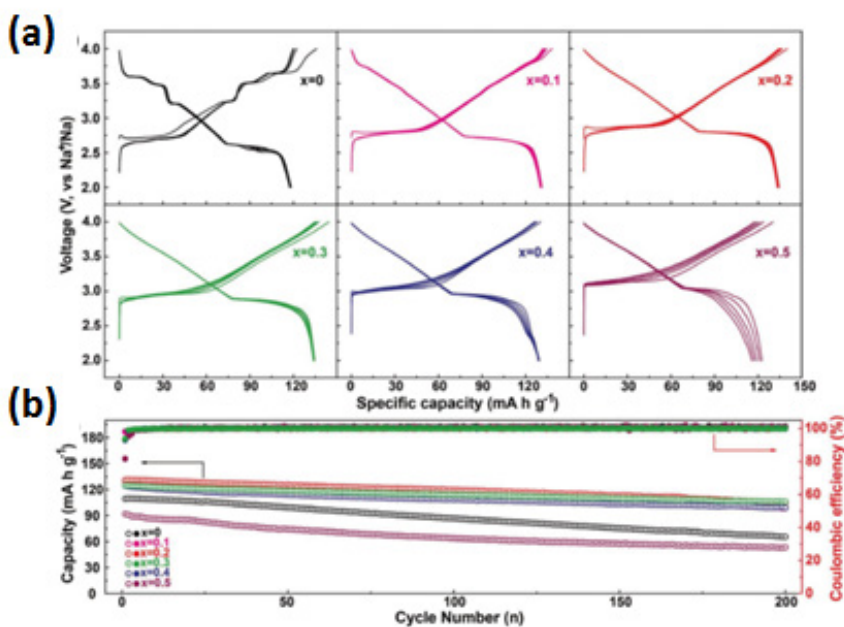


출처: S. Komaba et al.(2012)

여기서 O3-P3 상전이는 전이금속(Ni, Mn)과 산소 이온 사이의 결합을 끊지 않고 일어나기 때문에 가역적인 상전이로서 나타나지만, 더 많은 용량을 얻기 위해 높은 전위까지 충전시킬 경우 비가역적 상전이(Hex. P3)가 발생하여 사이클을 거듭할수록 오히려 가역 용량이 저하되는 문제가 발생한다. 이러한 상전이에 대한 문제를 해결하기 위해서 Yin과 Guo 공동연구팀(Wang et al., 2017)은 Mn^{4+} (53 pm)과 이온 반경이 비슷한 Ti^{4+} (60.5 pm)를 일부 치환함으로써 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5-x}Ti_xO_2$ 를 합성하였다(그림 7). [7] 치환된 Ti^{4+} 는 기존 구조를 손상시키지 않고, 전이금속 층 간 거리를 증가시켜 Na^+ 이온의 이동을 쉽게 하며, 전기화학적으로 비활성 상태로 전이금속 층에 존재함으로써 층상구조를 안정화 시켜주었다. 따라서 고 전압 영역에서 발생하는 비가역 상전이를 크게 억제하였으며, 135 mAh/g의 가역용량을 1 C에서 200 사이클 동안 85%로 유지시킨 바 있다.

그림 7

Ti 치환 비율에 따른 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5-x}Ti_xO_2$ 의 전기화학적 특성



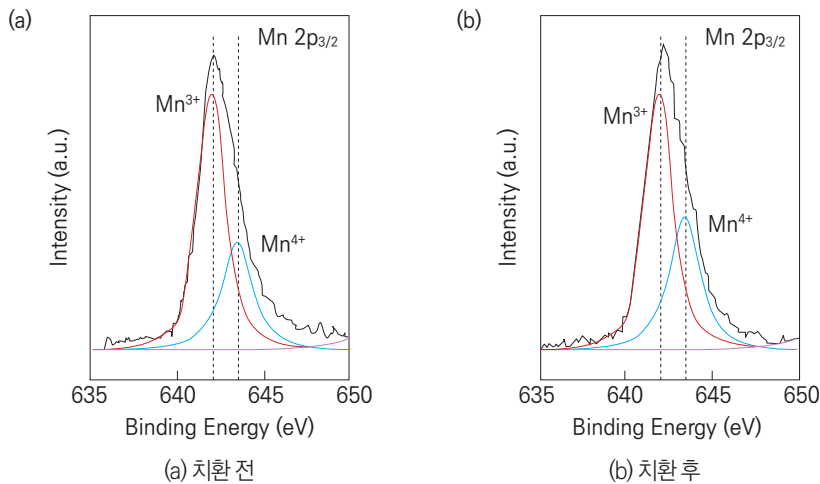
(a) 충/방전 곡선, (b) 사이클 특성

출처: P.-F. Wang et al.(2017)

망간(Mn)을 포함하는 층상구조 양극 산화물의 경우 Mn^{3+} 이온이 구조 내에 존재할 때 구조 뒤틀림 현상의 문제(안-텔러 효과(Jahn-Teller effect))가 존재하는데, Liu 연구팀은 $NaMn_{0.48}Ni_{0.2}Fe_{0.3}Mg_{0.02}O_2$ 를 합성하여 낮은 이온가의 Mg^{2+} 을 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 에 치환하였다(그림 8). Mg^{2+} 을 포함하지 않은 물질에 비해 Mg^{2+} 을 치환한 경우 물질이 전하 중성을 유지하기 위해 Mn^{4+} 의 비율이 높아지며, 낮은 이온가의 Mn^{3+} 를 최소화하게 되면서 고스핀(high spin)의 Mn^{3+} 에서 발생하는 안-텔러 효과를 감소시켜 구조적인 안정성을 구현하게 되었다.[8] 추가적으로 Mg^{2+} 의 상대적으로 큰 이온반경을 통해 Na^+ 이 존재하는 층의 공간을 넓혀주어 Na^+ 이온의 확산을 빠르게 하고, TM-O 결합 및 TMO_2 슬랩(slab)의 수축을 일으켜 층상 구조의 안정성을 더욱 증가시킨다. 또한 구조 내에서 전기화학적으로 비활성 상태로 존재하는 알칼리 토금속이므로 충/방전 시 부피 변화로 인한 비가역적인 상전이라도 억제해주는 효과가 있다.

그림 8

Mg^{2+} 치환 전후의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 에 대한 XPS 비교



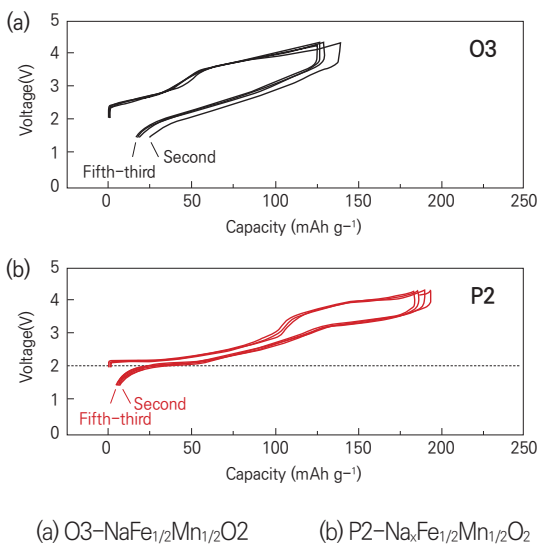
출처: C. Zhang et al.(2018)

한편, 충전 시 구조적인 열화에 대한 문제가 큰 O3 구조의 대안 소재로서 최근 상대적으로 충/방전 시 상전이가 크지 않은 P2 결정구조를 갖는 전이금속 산화물이 주목을 받아 왔다. $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 P2

구조의 층상구조 나트륨 전이금속 산화물은 O3의 팔면체 자리보다 큰 삼각기둥(prism) 자리에 나트륨이 위치한다. 1981년에 Delmas 연구팀[9]에 의해 P2 구조의 Na_xCoO_2 가 보고되었으며, 이는 P3로 전이되는 O3 구조와는 달리 Co-O 결합이 끊어지지 않고, 가역적인 상전이를 보여주면서 높은 구조적 안정성을 갖는다. 주목할 만한 물질로서 Komaba 연구팀[10]은 $\text{Fe}^{3+}/^{4+}$ 의 redox couple을 갖는 Na_xFeO_2 에 Mn을 치환하여 Fe^{4+} 를 안정화시킨 P2-type $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 를 개발하였는데, 이는 200 mAh g^{-1} 의 높은 가역용량을 보여 주며 고에너지 밀도 양극소재 연구에서 괄목할 만한 성과를 보여주었다. 특히 이 연구에서는 완전히 충전하였을 때 P3의 비가역 상을 만들어내는 O3 구조와는 달리 P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 는 P2-O2-OP4로 진행되는 $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 상전이가 MO_2 슬랩의 이동만 일어나고 M-O 결합이 깨어질 필요가 없으므로 상대적으로 낮은 에너지에서 가역적으로 발생한다는 것을 밝혀냈다. 따라서 P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 동일 조성의 O3 구조보다 더 안정적인 충/방전 특성 및 높은 가역용량을 보여준다<그림 9>.

그림 9

O3 및 P2 구조 $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 의 충/방전 곡선 비교

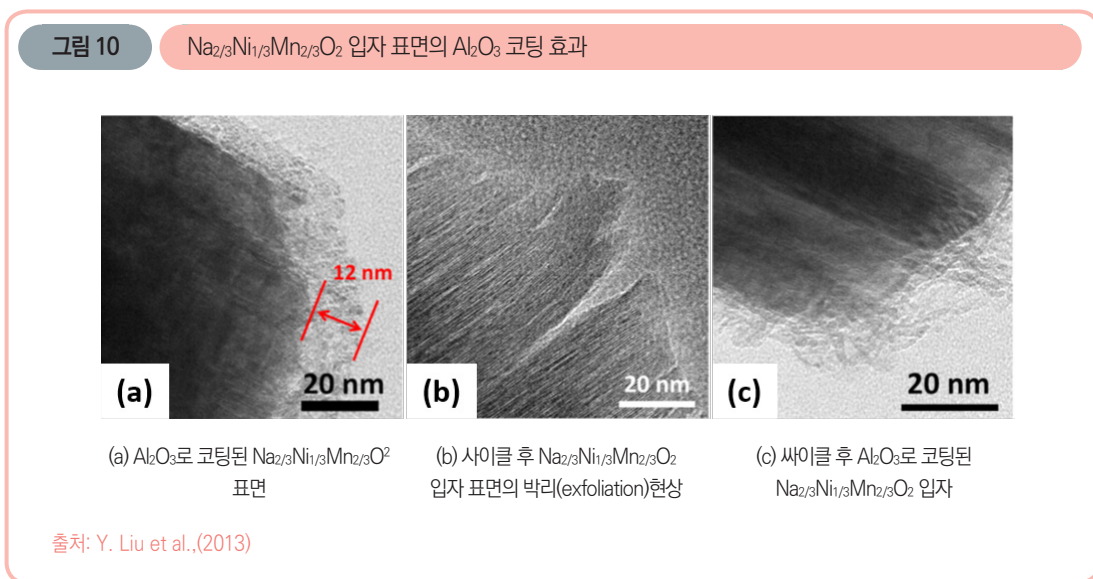


출처: N. Yabuuchi et al.(2012)

그러나 P2 구조를 갖는 또 다른 대표적인 물질인 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 의 경우 4.22 V의 고 전압 영역에서 발생하는 P2-O2 상전이로 인한 큰 부피 변화로 두 상 사이에 적층 결함(stacking fault)을 발생시키며 전기 화학적 성능이 저하되는 문제가 있다. O3 구조의 경우와 마찬가지로 P2 구조의 구조적인 안정성 향상에 대한 연구도 대부분 이중 전이금속을 치환하는 방향으로 이루어져 왔으며, 주로 전기화학적으로 비활성인 Li^+ , Ti^{4+} , Mg^{2+} 과 같은 원소를 치환하여 수명 안정성을 크게 향상시켰다. 예를 들어 Meng 연구팀은 P2 구조의 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 의 Ni^{2+} 과 Mn^{4+} 을 Li^+ 으로 치환하여 P2- $\text{Na}_{0.80}\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 를 합성하였다.[11] 이 연구에서는 1가 이온인 Li^+ 이온은 Ni^{2+} 을 일부 치환하게 되면 구조 내에서 2가 이온인 Ni^{2+} 보다 더 많은 Na^+ 을 허용하게 되고, 충전과정 중 P2 구조를 유지시킬 만한 Na^+ 이온을 격자 내에 남게 한다. 따라서 물질이 4.4 V까지도 P2-O2 상전이를 크게 겪지 않게 되는 효과가 발생한다는 것을 밝혀내었다. 여전히 개선할 문제들이 있으나 O3 구조보다 높은 가역성과 전기화학적 안정성을 갖는 P2 구조는 주목할 만한 연구 성과가 많은 연구 그룹을 통해 얻어지고 있다. 그러나 한편으로 P2 구조의 양극소재는 구조 내 포함하는 Na^+ 몰수가 O3보다 적어 나트륨 금속을 음극으로 사용하지 않는 이상 초기 용량이 낮다는 한계가 있다. 완전지(full cell) 구성을 목표로 하는 전지 산업 특성상 리튬 이차전지의 대안으로서 고려되려면 나트륨 이차전지의 양극소재의 개발은 결국 초기 용량이 높은 O3 구조를 갖는 나트륨 전이금속 산화물로 향해야 할 것으로 보인다.

구조적인 열화에 대한 문제 외에 최근에는 전극화 단계에서의 양극소재와 대기 및 수분과의 화학적인 반응에 의한 물질의 안정성 문제가 크게 이슈화되고 있다. 일반적으로 LiMO_2 와 달리 Na_xMO_2 는 대기 중 수분 또는 CO_2 에 노출 시 산화되면서 H_2O 또는 CO_2 분자들이 Na^+ 층에 삽입되거나 표면 구조 및 조성을 변화시키는 문제가 있다. 이것은 실험실 단계의 취급 뿐만 아니라 산업 공정차원으로 확대 시 비용 절감 측면에서 매우 민감한 문제이기 때문에 상용화를 위해 이 문제를 반드시 해결해야 한다. 최근 연구결과로는 Dou 연구팀(Deng et al., 2017)의 경우 O3 구조의 양극 소재 내에 포함하는 원소로서 Cu^{2+} 를 도입하여 $\text{NaLi}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 를 합성하였다. 이 연구에서는 포함된 Cu^{2+} 가 양극의 작동전압을 높여주어 대기 중 H_2O 와의 산화 반응을 억제하고, Cu^{2+} 가 상대적으로 낮은 산화수를 갖기 때문에 전하 중성을 위해 격자 내 존재하는 Mn^{3+} 의 산화수를 Mn^{4+} 로 고정시켜 추가적으로 발생하는 H_2O 의 삽입 현상을 억제하는 효과로 양극소재의 대기 중 수분에 대한 안정성을 높인 바 있다.[12]

이외에도 점차 높은 에너지밀도와 출력을 위해 고전압에서 구동하는 양극소재에 대한 연구가 진행됨에 따라, 전해질 부반응 문제와 표면 열화에 대한 문제가 거론되면서 표면 개질에 대한 관심도 점차 높아지고 있으며, 리튬 이차전지의 양극소재 개발에서 널리 활용되었던 코팅 소재들을 동일하게 차용하여 나트륨 전이금속 산화물에도 적용한 바 있다. Zhou 연구팀은 P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 의 P2-O2 상전이로 인한 격자의 심각한 부피 팽창으로 인한 입자의 표면 열화를 막기 위해 Al_2O_3 코팅 층을 도입하였다<그림 10, (a)>.[13] 코팅 층은 격자 내 Na^+ 이온이 모두 빠져나갔을 때 나타나는 부피 팽창으로 인한 양극소재 분말 입자에서 발생하는 박리(exfoliation) 현상 <그림 10, (b)>을 기계적으로 막아주고, 전해질과의 직접적인 접촉을 막아주어 부반응을 억제하고, 추가적으로 대기 및 수분 안정성에도 기여한 바 있다<그림 10, (c)>.

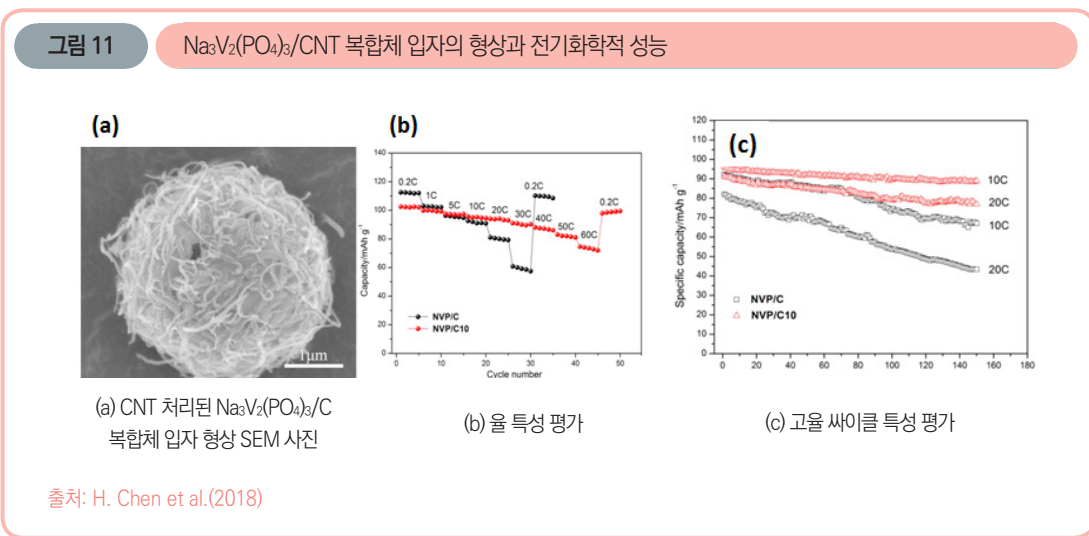


2.1.2. 인산염계 소재 기술

나트륨 이차전지의 낮은 작동 전압을 보완하기 위하여 인산염계 물질 또한 양극소재로서 널리 연구되고 있다. 인산염계 물질은 리튬 이차전지의 양극소재로 주목받았던 LiFePO_4 에서와 같이 유도 효과(inductive effect)에 의한 작동 전압의 증가와 강한 P-O 결합으로 구성되어 높은 구조 안정성과 함께 고출력의 나트륨 이차전지를 구현하기에 적합한 소재로 고려되어 왔다. 이에 대한 연구 방향으로는 LiFePO_4 에서 고안된 NaFePO_4 가 있으나 이를 일반적인 방법으로 합성하게 되면 열역학적으로 올리빈(olivine)이 아닌 마리아이

트(maricite) 상으로 만들어진다. 올리빈 상의 LiFePO_4 에서 Li^+ , Fe^{2+} 이온이 각각 M1, M2 자리에 위치하는 것과 마리아사이트 상의 NaFePO_4 는 M1, M2 자리가 서로 역전된 형태로 Na^+ , Fe^{2+} 가 존재하기 때문에 Na^+ 이 구조 내에서 확산되기 어려운, 즉 전기화학적으로 비활성 상태로 만들어진다. 따라서 기존 고상법으로는 올리빈 구조의 NaFePO_4 를 합성하지 못하고, 개발된 합성법으로는 유기 전해질 내에서의 리튬 반전지(half cell)를 구성한 뒤 LiFePO_4 의 Li^+ 을 전기화학적으로 제거하여 FePO_4 를 만든 후, 나트륨 반전지로 교체하여 Na^+ 을 삽입하는 방법으로 올리빈 상을 합성하는 방법이 있다. 그러나 이 공정은 Na^+ 이온이 Li^+ 이온과 함께 삽입되거나 결정상의 팽창이 발생하므로 순수한 올리빈 상을 얻기가 어렵다.[14] 이에 대하여 Pan과 Lou 공동연구팀은 수계 전해질 내에서의 이온 교환(ion exchange)을 적용하여 올리빈 구조의 NaFePO_4 를 합성하였으며 수계 전해질 내에서의 빠른 Na^+ 이온의 탈용매화(desolvation) 및 흡착(adsorption) 반응과 Li^+ 과 함께 삽입되는 것을 막아 순수한 올리빈 상의 NaFePO_4 를 합성한 바 있다.[15] 그러나 1차원 방향으로 Na^+ 이온이 탈/삽입되는 NaFePO_4 는 물질의 Na^+ 이온의 전도도와 전기 전도도가 매우 낮아 전도성 물질과 복합화 및 분말 입자의 형상 제어 측면에서 더 연구가 필요한 실정이다.

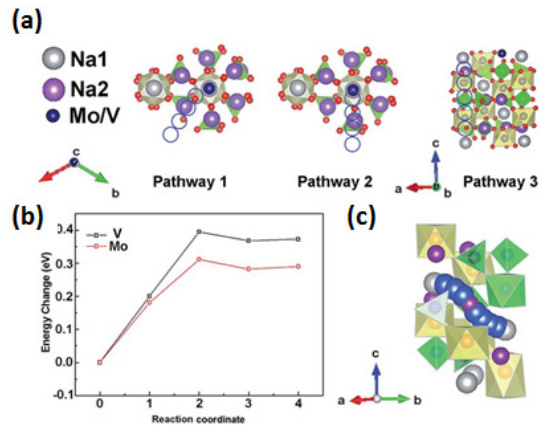
또 다른 인산염계 물질로서 1992년에 Gopalakrishnan 연구팀에 의해 발견된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 은[16] NASICON(Na super ion conductor)로 알려져 있으며 3D open framework를 활용하여 높은 이온전도도와 작동전압을 가진 양극소재로서 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 많은 연구 그룹들에 의해 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 가장 큰 단점으로 주로 거론되는 낮은 전기전도도를 보완하기 위해 카본계 물질로 표면 개질을 하거나 카본 나노튜브(CNT) 또는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 등의 높은 전기전도성을 갖는 카본 구조체와의 복합화와 같은 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 예를 들어, Tong 연구팀은 분무 건조법(spray-drying method)과 열탄소 환원법(carbothermal reduction method)을 활용하여 CNT를 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -탄소 복합체 표면에 감싼 형태의 양극소재를 합성하였다(그림 11).[17] 해당 연구에서 CNT의 전구체 수용액 내 분산도를 높이기 위해 질산과 황산으로 표면처리를 하였으며, 시트르산(citric acid)의 탄화 공정을 통해 1 nm의 비정질 카본 층이 덮인 마이크로 구 형태의 분말 입자를 CNT가 치밀하게 감싼 형태로 복합체가 합성되었다. 전해질에 의한 부식을 막아주는 카본 층과 함께 높은 전기 전도성을 갖는 CNT가 전도성 네트워크를 형성함으로써 60°C에서 76.2 mAh/g의 가역용량과 함께, 10°C와 20°C에서 150 사이클 후 각각 92.60%, 84.32%의 용량 유지율을 보여주었다.



또한 이종원소 치환을 통해서 전기 전도성 및 구조 안정성을 개선하는 연구도 이루어지고 있는데, Fang 과 Han 공동연구팀은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 구조 내에 Mo^{6+} 를 도입한 $\text{Na}_{3-5x}\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 를 합성하였다. 연구팀은 이 연구를 통해 $\text{V}^{3+}(0.74 \text{ \AA})$ 보다 이온 반경이 작고(0.62 \AA) 높은 이온가를 갖는 Mo^{6+} 가 구조 내에서의 격자 간 공공(vacancy)을 만들어 내어 Na^+ 의 확산을 빠르게 하고, 물질의 전기 전도도를 향상시킨다는 것을 밝혀냈다.[18] 또한 연구팀은 밀도 함수 이론(DFT, density functional theory)에 의한 제 1계산(first principle calculation)을 통해 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 에서 Na^+ 이온의 확산이 3가지의 경로로 이루어지며 첫 번째 경로는 Na1에서 Na2로의 a-방향을 통해서, 두 번째는 PO_4 사면체와 VO_6 의 팔면체 사이의 빈 공간으로 이동하는 b-방향으로, 세 번째는 인접 팔면체를 따라 형성된 채널을 가로지르는 c-방향으로 확산된다는 것을 밝혀내었다(그림 12, (a)). 위 경로 중 세 번째 경로에 필요한 에너지가 두 경로보다 높기 때문에 Na^+ 확산 시 에너지 장벽의 크기가 비슷한 1 또는 2의 경로로 Na^+ 의 이동이 이루어지며, (그림 12, (b))와 같이 경로 2에 대해서 Mo^{6+} 가 치환된 물질의 경우 확산 시 더 낮은 에너지를 필요로 하는 것을 보여준다. 따라서 $\text{Na}_{3-5x}\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 에서 Na^+ 이온은 (그림 12, (c))와 같이 경로 1과 2를 통해 VO_6 팔면체와 PO_4 사면체의 육방정 형태의 병목구간으로 주로 이동한다는 것을 알 수 있었다. Mo^{6+} 의 도입을 통해 $\text{Na}_{3-5x}\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 는 10°C rate에서 90 mAh/g 의 가역용량과 500 사이클 후에 83.5%의 초기 용량을 유지하는 고출력의 전기화학적 향상을 보였다.

그림 12

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 구조 내부의 Na^+ 이온 확산 경로와 반응에너지 비교



(a) Na^+ 이온의 Na1-Na2 확산 경로의 모식도
 (b) 경로 2의 Na1-Na2 방향으로의 Na^+ 이온 확산에 대한 반응 에너지
 (c) 서로 다른 Na 공공과 가능한 Na^+ 이온 이동 경로

출처: X. Li et al.(2018)

2.1.3. 시안화물계 소재 기술

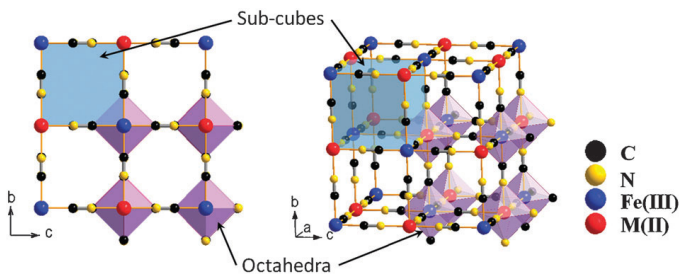
인산염(phosphate)과 같은 다음이온(polyanion)계의 또 다른 예인 시안화물(cyanide)은 제올라이트(zeolite)와 같은 형태로서 입방정상의 3차원 열린 구조를 가지는데 이는 나트륨 이온을 빠르게 받아들일 수 있다는 장점을 갖고 있다. 대표적인 시안화물 소재로서 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 프리시안 블루(prussian blue)가 있는데 <그림 13>, [19] 유사체(analogue)로서는 일반적으로 $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}_2(\text{CN})_6]_z \cdot 1-y \cdot n\text{H}_2\text{O}^{20)}$ 으로 구성된다고 알려져 있다. 이들은 독성이 낮고, 저렴하며, 전이금속 양이온과 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 의 음이온 간의 단순한 침전 반응으로도 합성할 수 있는 소재로서 많은 연구자들에 의해 주목 받아왔다. 게다가 두개의 전자가 전기화학 반응에 참여할 수 있는 형태로서 높은 에너지 밀도의 양극소재로서 구현될 것으로 기대되었다.

그러나 기대와는 달리 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 은 낮은 전기 전도도와 Na^+ 이온 전도도로 인하여 출력 특성이 크게 떨어진다는 단점이 있다. 또한 합성 시 다량의 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 의 공공이 H_2O 와 배위 결합되어 형성되는데 이는 격

2) A = 알칼리 이온; M1, M2 = 전이금속 이온

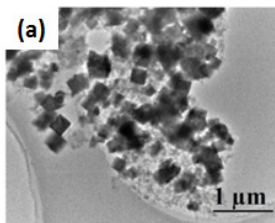
자 내에 Na가 존재하는 비율을 떨어뜨려 초기 용량을 낮추고, 격자 간 공간에 Na⁺ 대신 존재하게 되어 Na⁺의 확산을 막기도 하며, 공공이 무작위로 분포함에 따라 Na⁺ 충/방전 시 격자구조를 붕괴시키는 문제를 만들어내어 양극소재의 구조적 안정성과 수명 특성을 크게 저하시킨다. Jiang, Sun, Lu 공동연구팀은 프러시안 블루를 탄소 분말(Ketjen Black)에 균일하게 분산시켜 합성하는 방법으로 물질의 출력 특성을 향상시키 고자 하였다.[20] 해당 연구에서 프러시안 블루 입자들은 매우 낮은 공공 함량을 보여주었고 나노 크기로 형성된 프러시안 블루 입자들이 탄소 표면에 잘 접촉된 형태로 합성되었다<그림 14, (a)>. 이러한 나노 크기의 입자는 Na⁺ 이온과 전자의 이동거리를 단축시키기 때문에 출력 특성이 크게 향상되어 20°C에서 2,000 사이클 후 90%의 용량을 유지하였다 <그림 14, (b)>.

그림 13 시안화물 계 프러시안 블루의 격자 구조 모식도

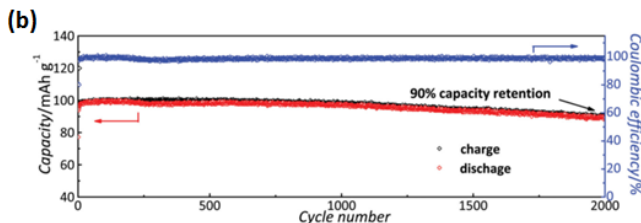


출처: Y. Lu et al.(2012)

그림 14 프러시안 블루-탄소 복합체의 형상과 고율 사이클 특성



(a) TEM 사진



(b) 고율 20°C에서의 사이클 특성

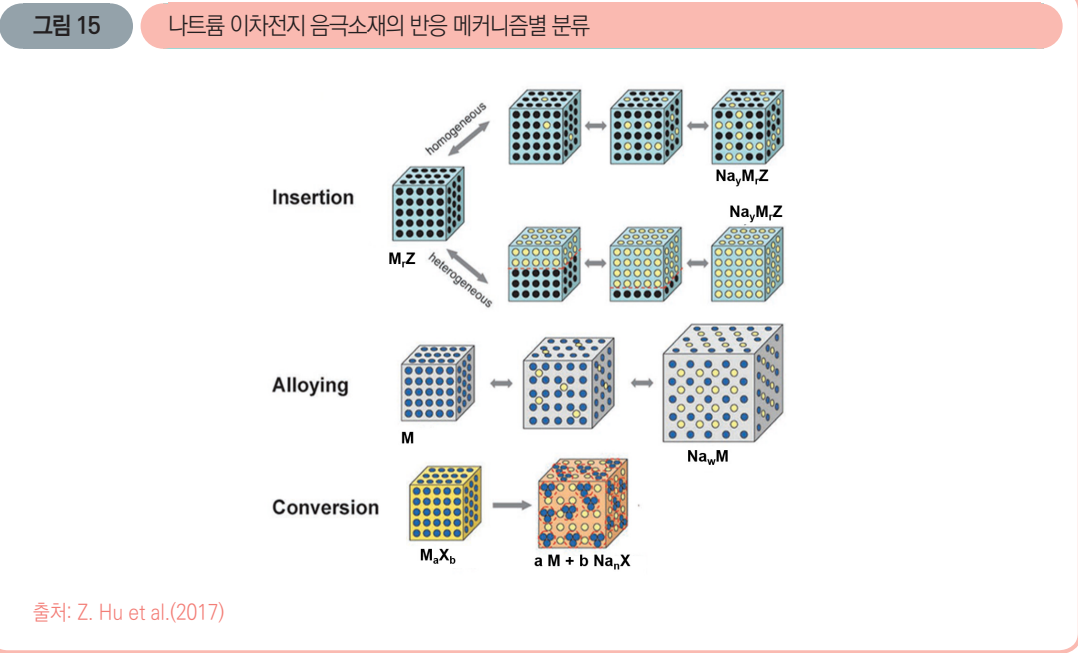
출처: Y. Jiang et al.(2016)

2.2 음극소재 기술

나트륨은 앞서 언급한 대로 리튬과 유사한 물리적, 화학적 성질을 지니고 있기 때문에 리튬 이차전지 시스템의 음극소재로 연구되었던 다양한 소재들이 나트륨 이차전지의 음극소재로 사용 가능하다. 그러나 구조적 안정성, 낮은 반응전위, 높은 충/방전 효율 특성으로 인해 리튬 이차전지의 핵심 음극소재로 사용되어 온 흑연(Graphite)의 경우, 나트륨 이차전지 시스템에서는 사이즈가 큰 Na^+ 이온을 흑연의 2차원 층상 결정구조 내에 삽입시킬 수 없어 전기에너지 저장이 불가능한 것으로 알려져 있다. 이를 해결하기 위해, 나트륨 이차전지의 음극소재로는 Na^+ 이온에 대해 활성을 가지고 가역적인 충/방전 반응을 할 수 있는 비정질(amorphous) 탄소계, 금속계, 산화물계, 황화물계 소재가 적용 가능성이 높은 소재로 많은 관심을 받으며 연구가 진행되어 왔다. 상기 소재들은 다시 <그림 15>와 같이 리튬이온용 음극소재의 반응 메커니즘별 분류와 동일하게 나트륨 이온과의 삽입형(insertion), 합금형(alloying), 변환형(conversion) 소재로 구분 가능하다.[21] 대표적인 삽입형 소재에는 비정질 탄소인 하드카본(hard carbon)이 있으며 충전 반응에서 구조 내부의 빈 공간에 Na^+ 이온을 삽입하는 방식으로 에너지를 저장하기 때문에 보통 충전 용량이 작지만 충/방전 과정에서 소재의 구조변화가 적어 사이클 특성이 우수한 장점을 지닌다.

합금형 소재로는 금속원소인 주석(Sn), 안티몬(Sb), 게르마늄(Ge) 등이 있으며 삽입형 소재와는 달리 나트륨-금속 간 합금 반응에 의해 다수의 Na^+ 이온과 결합이 가능하므로 높은 이론용량을 나타내지만, 소재의 부피팽창을 수반하여 사이클 특성에 한계를 지니고 있다.

마지막으로 변환형 소재는 금속산화물, 금속황화물 등의 화합물이 대표적이고 반응 과정에서 산소 혹은 황과 다수의 Na^+ 이온과의 결합을 통해 높은 용량을 가지지만, 합금형 소재와 마찬가지로 소재의 부피변화에 따른 성능저하 문제가 나타나며 소재 자체의 전도성이 낮은 단점을 보인다. 따라서, 성공적인 음극소재를 개발하기 위한 방안으로 위와 같은 다양한 반응메커니즘에 기반한 소재들의 기초 물성을 우선적으로 탐구하고, 이를 바탕으로 전기화학적 특성을 최적화하기 위한 소재 구조제어 기술, 소재 간 복합화 기술, 표면개질 기술 등의 다양한 기술개발을 위한 연구가 진행되고 있다.



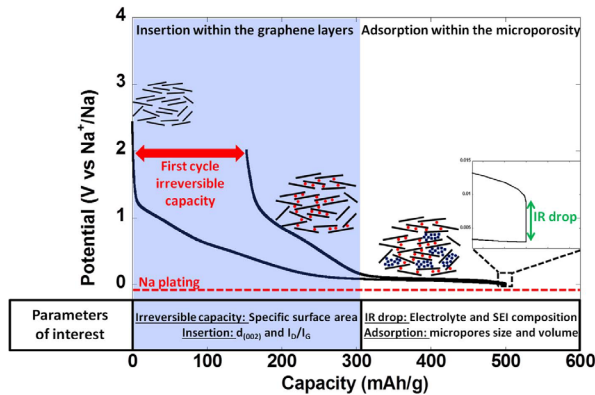
2.2.1. 하드카본계 소재 기술

하드카본은 탄소계 소재의 한 종류로 2차원 결정구조를 가진 흑연과는 달리 탄소 원자가 3차원 구조로 무질서하게 배열되어 있어 비정질 탄소로도 불리며, 소재 내부에 2차원 그래핀 층이 엮갈려 존재하는 영역과 다수의 미세 공극(micropore)을 함유하고 있다. 이러한 구조적 특이성으로 인해 나트륨 이차전지에서 흑연 음극이 미미한 가역용량을 보이는 것과는 대조적으로 하드카본계 소재는 2차원 층 사이의 열린 공간과 미세 기공 영역으로 Na⁺ 이온을 삽입/탈리하며 가역용량을 보인다. 1990년대 초반, 미국의 로렌스버클리 연구소에서 petroleum coke, Shawinigan black 등의 하드카본계 소재들이 나트륨 기준전극 대비 약 1.0 ~ 0.0 V의 넓은 전위 구간에 걸쳐 나트륨 이온과의 반응성이 존재한다고 보고하였고,[22] 이후 다양한 하드카본계 소재에 대한 연구가 진행되고 있다. <그림 16>은 하드카본계 소재의 전형적인 층방전 곡선을 보여주고 있는데,[23] 층방전 거동이 전위 구간에 따라 두 가지 다른 원리에 의해 형성되고 있음을 알 수 있다. 약 1.0~0.2 V 영역에서는 경사진 곡선 형태를 형성하며 이 구간에서는 주로 2차원 그래핀 층 사이 공간으로 Na⁺ 이온이 흡수되는 반응이 일어나고, 이어 0.2 V 이하 영역의 전위 평탄 구간에서는 미세기공 내부로의 반응이 형성된다는 것을 보여준다. 이처럼 소재의 구조 내부 공간을 이용한 삽입/탈리 반응이 진행되기 때문에 하드카

본은 충/방전 과정에서 결정구조의 변화가 거의 없고 구조적 안정성을 확보할 수 있어 우수한 장기 사이클 특성을 보인다. 그러나 하드카본계 소재는 첫 사이클에서 충방전 효율이 낮은 단점을 지니는데, 이는 충전과 방전에서 흡수된 Na^+ 이온의 상당량이 방전과정에서 구조 내부에 갇혀 빠져나오지 못하기 때문이고, 이러한 이유로 인해 실제 완전지 구동 시 나트륨 이온의 손실에 따라 전지의 에너지 밀도를 감소시키는 결과를 초래한다. 또한 리튬이온 이차전지의 흑연음극과 마찬가지로, 초기 충전 단계의 0.7~0.8 V 영역에서 전극-전해질 계면에 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 막을 형성하는 과정에 의해서도 비가역 용량을 증가시킨다. 대부분의 하드카본계 음극소재가 리튬이온전지의 흑연음극(가역용량 >350 mAh/g)에 비해 낮은 약 150~300 mAh/g의 가역용량을 나타낸다는 점을 고려해보면, 고성능 나트륨 이차전지 시스템의 상용화를 위해서는 위와 같은 비가역용량에 관련된 문제점들을 해결하는 것이 필수적이라고 할 수 있다.

그림 16

하드카본계 음극소재의 충/방전 곡선 및 반응메커니즘



출처: E. Irisarri et al.(2015)

하드카본은 다양한 전구체로부터 합성이 가능한 것으로 보고되고 있으며, 합성 조건에 따라 결정구조, 형상, 입자크기, 미세공극 등 소재의 물성을 조절할 수 있고 이러한 물성 변화에 의해 음극소재로서의 전기화학적 특성 또한 크게 변화시킬 수 있다. 하드카본계 소재는 대부분의 경우, 고분자 유기물 전구체를 비활성 분위기에서 고온(800~1,500°C) 열처리(pyrolysis) 공정을 이용해 탄화과정을 거쳐 합성하는데 현재까지 glucose, sucrose, sugar 등의 고분자와 자연에 존재하는 코코넛 껍질, 솔방울, 해초 등의 바이오매스

전구체로부터 얻어진 소재에 대한 연구결과가 다수 보고되었다. Jänes 연구팀[24]은 수열 공정으로 얻어진 D-Glucose 전구체를 1,100°C에서 탄화시켜 마이크로 단위의 구형 하드카본 입자를 제조하였고 소재 내부의 비정질 구조 비율을 향상시켜 약 250 mAh/g의 초기용량을 나타내며 200 사이클 이후에도 160mAh/g 이상의 용량을 유지하는 결과를 얻었다<그림 17>. 또한, Shao 연구팀[25]은 솔방울을 다양한 열처리 조건에서 탄화시켜 하드카본을 합성하고 물성의 변화를 보고하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정크기가 증가하여 원활한 Na⁺ 이온의 이동을 가능하게 하지만, 동시에 비정질 구조 대비 결정질 구조의 비율이 증가하여 용량이 줄어드는 현상을 확인하였고, 1,400°C에서 열처리로 얻어진 최적화된 소재를 이용하여 약 370 mAh/g의 가역용량과 85.4%의 우수한 초기 충/방전 효율을 달성하였다<그림 18>. 이외에도 다양한 유기계 물질을 상기 접근법을 통해 음극소재로 적용하는 연구가 활발히 진행 중이고 주로 저렴한 비용으로 구할 수 있는 전구체를 이용하여 생산단가를 절감하면서도 가역용량, 율특성, 초기효율 등의 성능지표를 개선하려는 방향으로 수행되고 있다.

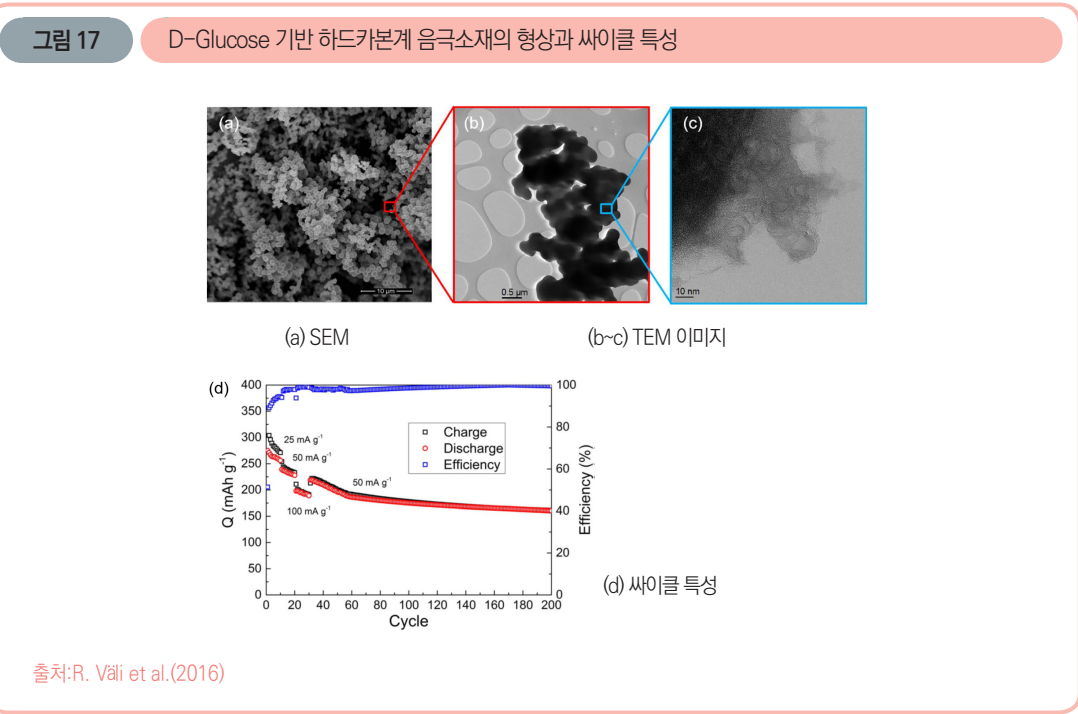
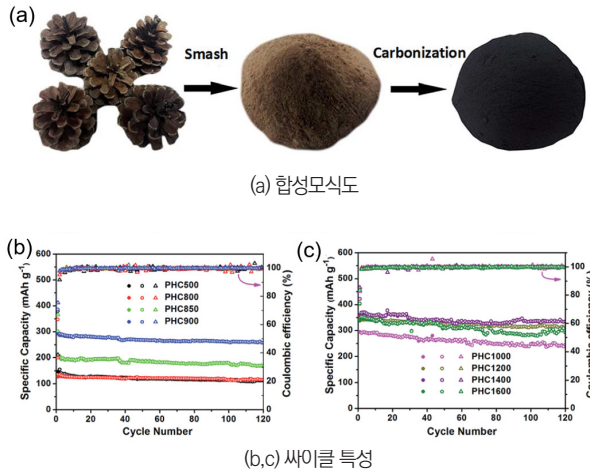


그림 18

Pinecone 기반 하드카본계 음극소재의 합성모식도와 사이클 특성



출처: T. Zhang et al.(2017)

한편, 하드카본계 소재의 초기효율을 개선하고 반응 가역성 및 고율 특성을 향상시키는 방안으로 소재의 나노 구조화 연구도 많은 관심을 받으며 시도되고 있다. 이차전지 시스템에서는 전극소재인 활물질 입자의 크기가 크면 충/방전 과정에서 소재 내부까지 이온이 침투하여 반응하기가 어려워 유효면적이 저하되는 단점을 지닌다. 이 현상은 이온 반경이 상대적으로 큰 Na^+ 이온에서 더 문제가 되어 보통의 경우, 리튬이온 시스템에 비해 나트륨 이차전지 시스템에서 이온의 확산 속도가 느리고 고율 특성이 나쁜 결과를 초래한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 구조제어 기술을 도입해 1, 2, 3차원 구조 및 형상을 지니는 소재를 합성하거나, 소재 내부에 인위적으로 다공성 구조(porous structure)를 형성시키는 연구가 진행되고 있다. 차원제어 및 다공성 구조의 소재는 넓은 비표면적을 지녀 전해질과의 접촉면적을 확대시키고 이온의 확산 거리를 줄일 수 있어 소재의 가역성을 향상시키고 고율 특성을 개선할 수 있는 장점을 지닌다. 이러한 나노구조 하드카본계 소재로는 주로 소재 내부가 비어 있는 할로우(hollow) 카본, 나노섬유(nanofibers), 나노시트(nanosheets), 다공성(porous) 카본 등이 보고되고 있다.

Maier 연구팀[26]은 폴리스티렌(polystyrene) 구조체의 표면에 glucose 기반 하드카본 층을 코팅하고 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 약 12 nm 두께의 할로우 카본을 제조하였다(그림 19, (a)). 합성된 할로우 구조의 하드카본 입자들은 일반적인 하드카본에 비해 서로 결합된 구조를 유지하여 전기화학적 반응에 필요한 전자

의 전달을 용이하게 하고, 넓은 비표면적을 지니고 있어 다수의 이온이 반응할 수 있는 공간을 제공하며, 얇은 카본 층 두께로 인해 Na^+ 이온이 내부까지 빠르게 확산될 수 있다<그림 19, (b)>. 이와 같은 특성으로 인해 할로우 카본 음극소재는 100회 이상의 안정적인 사이클 수명과 10 A/g의 고율 충방전에서도 높은 가역용량을 보이는 등 향상된 전기화학적 성능을 보여주었다<그림 19, (c,d)>. 또 다른 나노구조 하드카본계 소재로 다공성 카본 나노섬유 음극을 이용한 연구가 Yu와 Maier 공동연구팀(Fu et al., 2014)[27]에서 진행되었는데, 연구팀은 폴리피롤(Polypyrrole) 전구체를 탄화시켜 나노섬유 하드카본 소재를 합성하였다<그림 20, (a)>.

폴리피롤은 유기물 구조 내부에 질소를 함유하고 있는데 단순 열처리 공정을 거쳐 하드카본 내부에 질소를 도핑(doping)할 수 있다. 질소가 도핑되면 <그림 20, (b)>와 같이 도핑 위치에 따라 pyridinic, pyrrolic, quaternary 구조의 질소-탄소 결합이 생성되는데, 이러한 결합들은 소재의 전도성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 연구팀은 수산화칼륨(KOH)을 이용한 활성화 공정을 추가적으로 수행함에 따라, 전도성 증대와 함께 다공성 구조를 지닌 나노섬유를 제조하여 300 mAh/g의 가역용량을 나타내며 우수한 사이클 및 고율 충/방전 특성을 달성하였다<그림 20, (c,d)>.

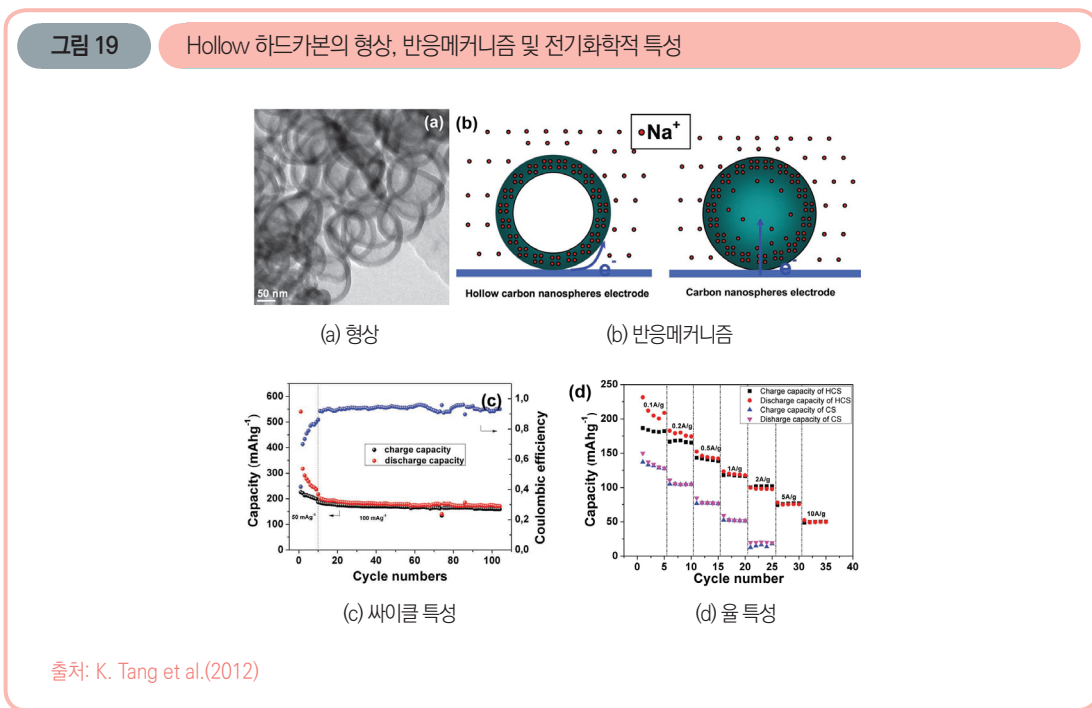
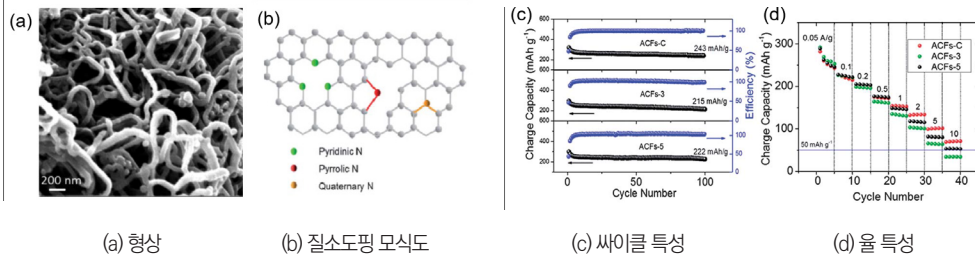


그림 20 다공성 하드카본 나노섬유의 형상, 구조 및 전기화학적 특성



출처: L. Fu et al.(2017)

상기한 바와 같이 하드카본계 소재를 상용 전지에 적용하기 위해 합성조건에 따른 물리화학적 소재특성 조절, 나노구조 혹은 다공성구조화를 통한 입자형상제어 기술, 이종원자 도핑기술 등을 통해 전기화학적 성능을 향상시키는 연구가 포괄적으로 수행되고 있다. 그러나 아직까지 낮은 초기 충/방전 효율을 극복하지 못하고 있고 제한된 이론용량(대부분의 경우 300 mAh/g 이하)으로 인해 나트륨 이차전지의 고에너지밀도화가 근본적으로 어려운 실정이다. 또한, 하드카본의 충전반응 전위 평탄면(<math>< 0.1\text{ V}</math>)이 나트륨의 표준 환원 전위와 근접하여 전지의 구동 조건에 따라 음극 표면에 나트륨이 전착(electroplating)되는 등 폭발의 위험성을 해결하기 위한 방안도 요구되고 있다.

2.2.2. 금속계 소재 기술

금속계 음극소재는 단일금속 원소 또는 두 종류 이상의 금속원소로 이루어진 합금이 대표적이고 전기화학적으로 발생 가능한 나트륨-금속 간 합금 반응을 기반으로 충·방전이 이루어져 반응원리별 분류를 기준으로 합금형 소재로 구분된다. 하드카본계 소재에서 알아보았듯이, 금속계 소재들 또한 리튬과 유사한 나트륨의 특성으로 인해 리튬이온과 활성인 금속원소의 상당수가 나트륨과도 활성을 보이는데, 주석(Sn), 안티몬(Sb), 인(P) 등이 가능성 높은 소재로 연구되었다. 금속계 소재의 가장 주목할 만한 특징으로 하드카본 등 삽입형 소재에 비해 월등히 높은 이론용량을 나타낸다는 점을 들 수 있다. 이는 전기화학 반응 시 금속원소가 다수의 나트륨과 결합할 수 있기 때문인데 소재에 따라 결합 가능한 나트륨 원자의 수가 다르지만, <표 2>에 나타난 바와 같이 주석의 경우 원자 하나 당 최대 3.75개의 나트륨과 결합하여 약 847 mAh/g($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$), 안티몬과 인은 최대 3개의 나트륨과 결합하여 각각 660 mAh/g(Na_3Sb), 2596 mAh/g(Na_3P)의 하드카본 대비

최대 8배에 이르는 높은 이론용량을 가진다고 알려져 있다.[28] 따라서, 금속계 소재를 적용하게 되면 음극의 가역용량을 크게 향상시킬 수 있고 이로 인해 금속계 소재는 이차전지의 고용량화를 위한 핵심 소재로 고려되고 있다. 그러나 다수의 나트륨과 합금화 반응이 진행되는 동안 금속계 소재는 최대 490%에 이르는 큰 부피팽창을 수반하여 구조적 안정성을 유지하기 어렵고 전극활물질이 집전체에서 떨어져 나와 더 이상 반응할 수 없게 되어 초기 여러 차례의 충/방전 동안 급격한 용량 감소 현상을 보인다. 또한, 부피변화로 인해 활물질 입자의 균열이 발생하고 이 과정에서 새롭게 생성된 전극소재- 전해액 간 접촉면에 지속적으로 SEI막을 형성하여 소재의 비가역 용량 증가를 야기한다. 이러한 부피변화와 관련된 문제점을 해결하기 위해 금속계 소재는 주로 소재의 나노구조화, 표면코팅 및 개질, 탄소 소재와의 복합화, 나트륨과의 반응성이 없거나 혹은 반응성을 갖더라도 구조를 안정하게 유지할 수 있는 금속과의 합금화 접근법을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

표 2 대표적인 나트륨 이차전지용 금속계 소재의 특성 비교

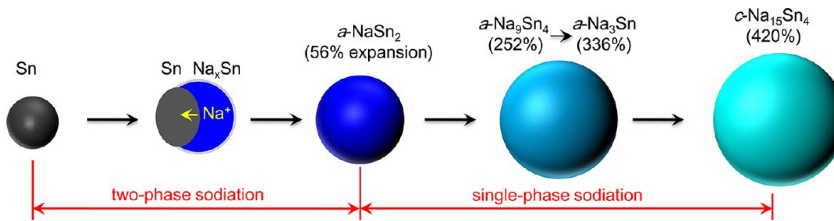
원소	최종 반응상	이론용량(mAh/g)	평균전압(V)	부피팽창률(%)
주석(Sn)	Na ₁₅ Sn ₄	847	0.5	420
안티몬(Sb)	Na ₃ Sb	660	0.948	293
인(P)	Na ₃ P	2596	0.4	491

출처: Y. Kim et al., 2014

주석은 금속계 음극소재 후보군 중 가장 많은 연구가 진행된 소재 중 하나로 847 mAh/g에 이르는 높은 이론용량을 나타내지만 충전 반응에서 420%에 이르는 부피팽창 문제를 지니고 있어, 부피팽창 현상이 일으키는 입자 파쇄, 전기적 단락, 비가역 SEI 생성 문제를 해결하기 위한 방안으로 나노구조 주석을 합성하거나 주석 소재를 높은 구조적 안정성을 지닌 탄소 지지체(matrix) 내부에 복합화하는 연구가 진행되었다. Huang 연구팀[29]은 실시간 전자현미경 분석법에 기반하여 주석 나노입자의 전기화학 반응 메커니즘을 분석하였고, 벌크입자가 아닌 나노입자의 경우 충전과정에서 두 단계의 합금화 과정을 거쳐 큰 부피변화를 겪더라도 구조의 붕괴없이 가역적인 충/방전이 가능하다고 보고하여 나노구조화를 통한 주석 음극소재의 문제점 해결 가능성을 제시하였다(그림 21). 나아가, 주석 나노입자의 특성을 더욱 향상시키기 위해 Paik 연구팀[30]은 그래핀과 rGO가 혼합된 구조 지지체에 나노단위의 주석입자를 증착하여 주석/그래핀/rGO 복

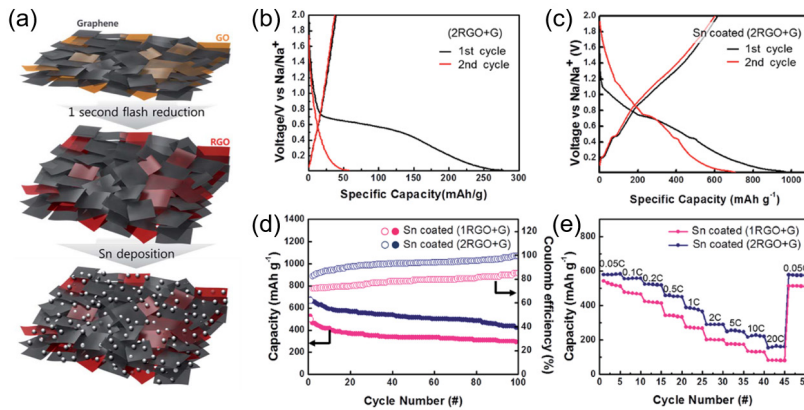
합구조 음극소재를 합성하였다<그림 22, (a)>. 연구팀은 그래핀과 rGO의 혼합비율을 조절하여 지지체의 다공성과 기계적 강도를 최적화하고, 지지체를 통해 주석입자의 부피 변화를 완화시키고 충/방전 과정에서의 전도성 향상 및 구조 안정화를 달성하여, 결과적으로 600 mAh/g 이상의 초기 가역용량과 우수한 사이클 및 고율 특성을 지니는 주석계 복합 음극소재를 보고하였다<그림 22, (b-e)>.

그림 21 주석 음극소재의 두 단계 합금화 과정 모식도



출처: J. W. Wang et al(2012)

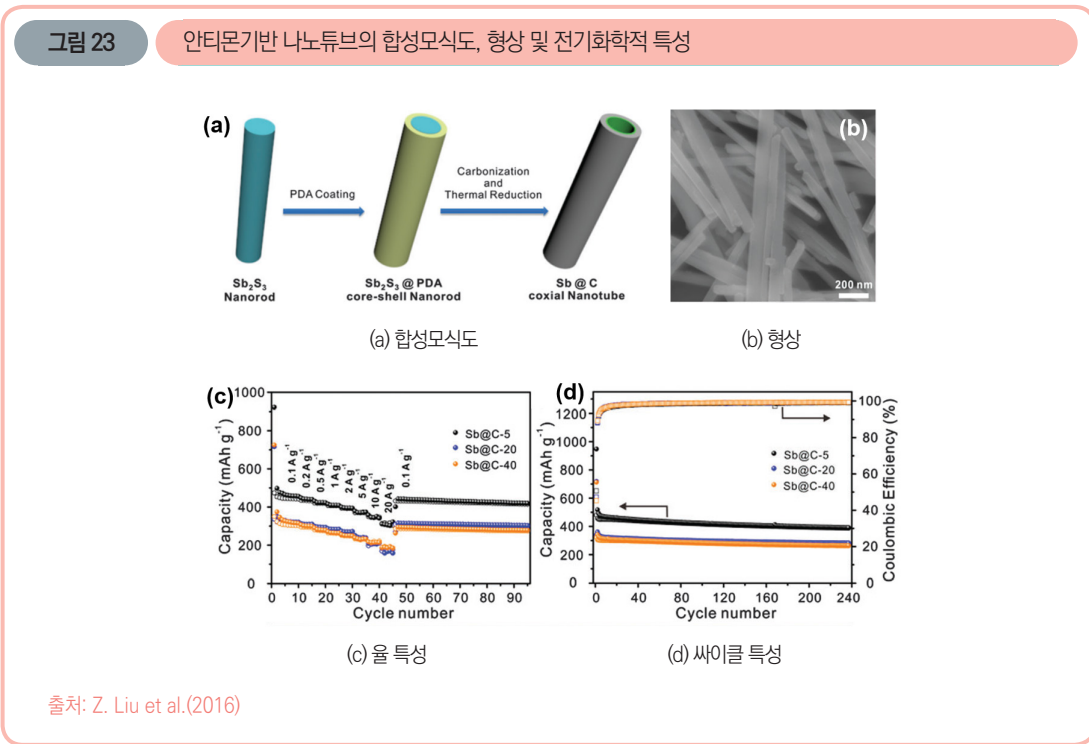
그림 22 주석기반 복합음극소재의 합성모식도와 전기화학적 특성



(a) 합성모식도 (b,c) 구조지지체 및 주석복합체의 충/방전 곡선
(d) 사이클 특성 (e) 율 특성

출처: Y. Jeon et al.(2016)

다른 금속계 소재인 안티몬은 이론용량이 약 660 mAh/g로 우수하고 평균 작동전압이 0.9 V 이상으로 나트륨 환원전위에 비해 상대적으로 높아서 나트륨 전착으로 인해 발생할 수 있는 위험을 억제하여 안전성을 확보할 수 있는 장점을 가지지만, 금속계 소재의 공통적인 단점인 부피팽창에 의해 여러 차례 충/방전 사이클 이후 용량이 현격히 저하되는 문제점을 지니고 있다. 그러나 완전 충전 시 소재의 부피팽창율이 293%로 주석에 비해 상당히 작은 편이어서 나노단위의 구조제어나 안티몬-금속 간 화합물(intermetallic) 도입을 통해 부피변화 현상을 조금 더 쉽게 완화시킬 수 있을 것으로 기대된다. Lou와 Paik 공동연구팀[31]은 수열법으로 균일한 크기의 Sb₂S₃ 소재를 제조하고 표면 PDA 코팅층을 열분해하여 코어셸(core-shell) 구조의 탄소-안티몬 복합 나노튜브를 합성하였고, 이러한 안티몬 기반 소재는 400 mAh/g 이상의 높은 방전용량으로 240회 사이클 동안 매우 안정한 성능을 보였으며 20 A/g의 고전류 조건 하에서도 약 70%의 용량 유지율을 나타내었다 **<그림 23>**. 이 결과에서 안티몬 소재의 1차원 나노구조화는 반응과정 동안 소재 중심부까지 나트륨 이온의 확산을 원활히 하여 가역 효율성을 향상시키는 데 중요한 역할을 한 것을 알 수 있다. 또한, 추가적인 표면 카본 코팅으로 높은 전도성을 부여하고 안티몬-전해액 간 직접적인 접촉을 방지하여 계면 안정화를 달성하였다.



고성능 안티몬 기반 소재를 개발하기 위한 또 다른 방안으로 안티몬-금속 간 화합물을 합성하여 나트륨 전지용 음극소재로 적용하려는 연구도 진행되고 있다.[32] 다양한 종류의 금속이 안티몬과 합금을 형성할 수 있는데, 대표적으로 나트륨에 대해 비활성인 구리 또는 나트륨과 반응성을 지닌 주석을 합금화를 위한 금속으로 적용하여 안티몬 소재의 성능을 개선시킨 연구결과가 보고되었다. 나트륨과 반응성을 가지지 않는 구리와 안티몬의 화합물(Cu_2Sb)은, 충전 과정에서 구리-안티몬 결합이 분해된 후 석출된 구리와 Na_3Sb 이 혼합된 상을 형성하는데, 석출된 구리는 반응과정에서 소재에 전도성을 부여하고 안티몬의 응집을 억제하여 입자성장에 따른 응력을 완화하는 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다.[33] 나트륨과 활성을 보이는 소재인 주석을 이용하면(SnSb), Na_3Sb 이외에 추가적으로 Na-Sn 반응을 형성하여 안티몬 단일소재를 사용한 경우에 비해 더욱 높은 가역용량을 확보할 수 있다. 그러나 주석과 안티몬 모두 나트륨과 합금형 반응을 보이기 때문에 충/방전 시 큰 구조변화를 피할 수 없으며 Guo 연구팀[34]에서는 SnSb 소재와 그래핀 구조 지지체와의 복합화를 통해 이를 제어할 수 있는 가능성을 보고하였다.

인은 금속으로 분류되지는 않지만 다른 금속계 소재들과 동일한 원리로 나트륨과의 합금반응을 통해 전기에너지를 저장한다. 백린(White P), 적린(Red P), 흑린(Black P)의 세 종류 동소체(allotrope)가 존재하며 대기에서 불안정한 특성을 지니는 백린을 제외한 적린과 흑린이 나트륨과 반응성을 가지는 것으로 알려져 있다. 인 소재는 합금형 소재 중에서도 가장 높은 약 2596 mAh/g에 달하는 이론용량을 나타내며 이로 인해 부피팽창율 또한 약 490%로 매우 크다. 또한, 인은 금속성 소재가 아니기 때문에 주석, 안티몬에 비해 소재의 전기전도도가 매우 낮아(1.0×10^{-14} S/cm) 싸이클 성능도 좋지 않고 특히 고율 충/방전 특성이 열악하다. 따라서, 인 소재에 대한 연구개발은 부피팽창을 완화시키려는 시도와 함께 소재에 높은 전도성을 부여하기 위한 노력이 특히 요구되며, 이러한 이유로 인해 다양한 전도성 탄소계 소재를 도입하여 소재의 복합화를 통한 전기화학적 성능개선 방안이 주로 보고되었다.

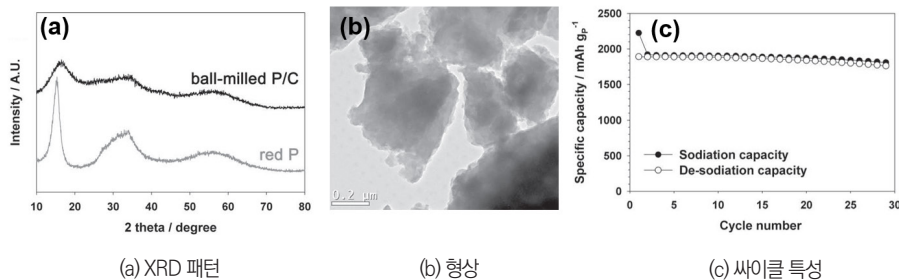
Lee 연구팀[35]에서는 볼밀링 공정을 이용해서 적린과 Super P 나노카본의 복합소재를 합성하였고, 30 사이클 동안 약 1800 mAh/g의 가역용량을 유지하는 결과를 보여주었다(그림 24). 대조적으로, 순수한 적린 소재는 불과 두 사이클 이후 용량이 거의 발현되지 않는데, 이를 통해 입자 크기를 줄이고 동시에 나노카본을 복합소재 내부에 골고루 분포시켜 전도성을 부여하면 적린 소재도 Na^+ 이온과의 반응성을 향상시킬 수 있음을 보여주었다. Dou 연구팀[36]에서는 탄소계 소재의 종류를 Super P에서 탄소나노튜브(CNT)로

대체한 뒤 적린과 단순히 혼합하여 적린/CNT 복합소재를 개발하였다(그림 25). 복합화를 통해 CNT의 우수한 기계적 강도 특성을 적린 소재에 부여하여 부피팽창을 완화시키고, 특히 섬유형상의 CNT가 적린의 표면에서 서로 연결된 구조를 이루고 있어서 원활한 전자 전달 경로를 제공해 준다. 이 결과, 전지 특성평가 시 2210 mAh/g의 매우 높은 초기용량을 달성하였다. 나아가 Wang 연구팀(Song et al., 2014)[37]은 CNT가 보유한 전기적/기계적 측면의 장점에 더불어 2차원 구조로써 적린 소재를 잘 감싸줄 수 있고 유연 특성도 제공해 줄 수 있는 그래핀 소재를 이용한 성능 개선 방안을 제안하였다(그림 26).

연구팀은 그래핀 스택과 적린을 혼합하고 장시간 동안 볼밀링 공정을 수행하여 적린/그래핀 복합체를 합성하였고, 합성된 복합체가 상기 Super P 또는 CNT 복합체처럼 단순히 물리적으로 혼합된 구조와는 달리 적린과 그래핀이 화학적으로 결합을 이루고 있는 구조를 보이는 것을 확인하였다. 이처럼 적린-그래핀간 강한 화학적 결합을 형성함으로써, 복합소재는 충·방전 과정에서 그래핀 지지체에 의해 부피팽창 문제를 개선하고, 부피변화를 겪더라도 화학적 결합을 유지한 채로 높은 전도성을 확보하여 1700 mAh/g 이상의 가역 용량을 60 사이클 동안 매우 안정하게 유지하는 결과를 보여주었다.

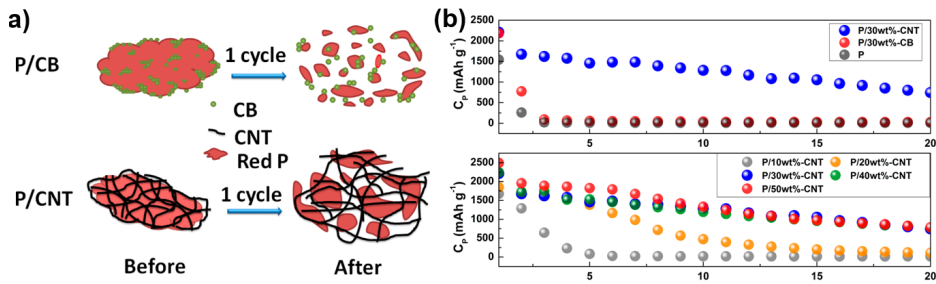
그림 24

적린/Super P 복합체의 구조, 형상 및 사이클 특성



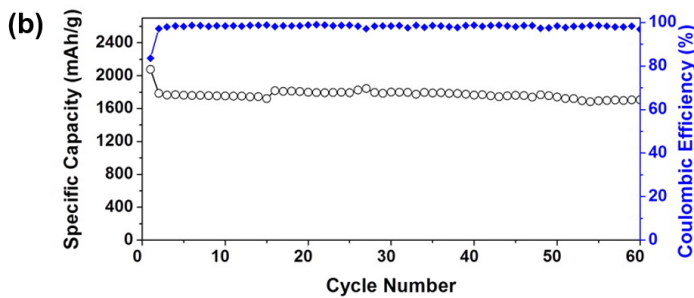
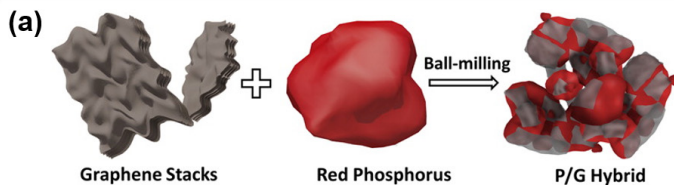
출처: Y. Kim et al.(2013)

그림 25 적린/CNT 복합체의 충방전 시 구조변화 비교 및 사이클 특성



출처: W.-J. Li et al.(2013)

그림 26 적린/그래핀 복합체의 합성 모식도와 사이클 특성



출처: J. Song et al.(2014)

금속계 소재는 높은 이론용량을 바탕으로 음극소재의 고용량화를 이끌고, 더불어 나트륨 이차전지의 에너지밀도를 향상시키기 위한 필수 소재라 여겨지고 있다. 위에서 알아본 바와 같이 금속계 소재기술은 나트륨 전지용 음극소재의 연구 초기 단계부터 지금까지 소재의 나노구조화, 합금화, 표면코팅, 복합화와 같은 다양한 시도를 통해 많은 발전을 이루어 왔다. 그러나 상용화의 가장 큰 걸림돌인 부피팽창 문제를 아직 해결하지 못하고 있으며 초기 충/방전 효율, 소재의 생산비용 문제 또한 더욱 개선되어야 할 필요가 있는 상황이다. 따라서, 금속계 소재의 상용화를 위해서는 기존에 개발한 상기 접근법들을 효율적으로 접목하여 전기화학적 성능을 최적화하고 저렴한 비용으로 대량생산이 가능한 공정을 개발해 나가는 것이다. 또한 고도분석 기술을 적극적으로 활용하여 아직 자세히 알려지지 않은 합금형 소재별 열화 메커니즘, 소재-전해질 간 실시간 계면 거동, 계면 안정화를 위한 첨가제 기술 등에 대한 이해도를 높이는 방향으로 집중적인 연구가 필요하다.

2.2.3. 산화물 및 황화물계 소재 기술

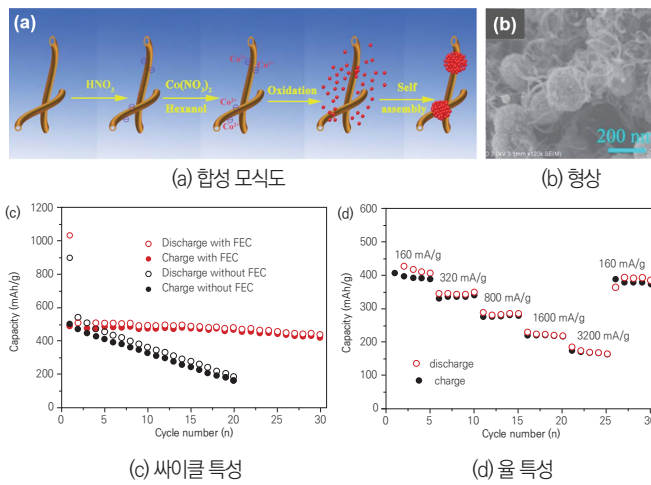
금속산화물 및 금속황화물계 소재는 변환형 음극소재로 분류되고, 충전 반응 시 금속-산소 또는 금속-황의 결합이 끊어진 후, 분해된 산소 또는 황이 나트륨과 결합(Na_2O 또는 Na_2S)을 형성하는 반응 메커니즘으로 전기에너지를 저장하며, 합금형 소재와 유사하게 우수한 가역용량을 나타내지만 소재의 부피팽창에 의해 사이클 특성에 한계를 보인다. 또한, 대부분의 산화물, 황화물계 소재는 금속계 소재에 비해 전도성이 매우 낮기 때문에, 전기화학 반응에서 Na^+ 이온의 원활한 이동을 방해하여 특히 율 특성이 저하되는 단점을 지니고 있다. 따라서 산화물 및 황화물계 소재도 금속계 소재의 연구방향과 비슷하게 나노기술을 접목하거나, 전도성 탄소 소재와의 복합화를 통한 성능개발 위주의 연구가 주로 진행되었다.

다양한 금속산화물 소재 중 나트륨전지에 적용하기 위해 개발된 변환형 음극소재로는 코발트 산화물(Co_3O_4), 주석 산화물(SnO_2)이 대표적이다. Zhou 연구팀[38]은 CNT의 표면에서 코발트 산화물을 나노단위의 구형 입자로 성장시켜 전도성이 낮은 코발트 산화물 나노입자들을 우수한 전기적/기계적 특성을 지닌 CNT로 연결시킨 브로콜리 모양의 복합소재를 개발하였다(그림 27). 이 소재는 반응물인 코발트 산화물을 CNT 전도성 지지체 내부에서 나노단위의 입자로 형성시켜 부피변화에 따른 열악한 사이클 특성을 개선할 수 있었고, 액상에서 성장한 코발트 산화물 나노입자는 내부에 기공을 많이 함유하고 있어 전해질과의 넓은 접촉면을 제공하고 Na^+ 이온의 확산거리를 줄여서 향상된 고율 특성을 보였다. 또한, Wang 연구팀[39]은 수열 합성법을 이용하여 약 60나노 크기의 팔면체 구조를 가진 주석 산화물을 그래핀 층 표면에 다량 성장

시킨 복합소재를 보고하였다<그림 28>. 이 소재는 코발트 산화물과 비교해볼 때, 충전반응에서 산소-나트륨 간 반응에 더해 주석-나트륨 간 반응을 가능하게 하여 20 mA/g의 정전류 시험 조건에서 약 700 mAh/g로 향상된 가역용량을 나타냈으며, 100 사이클 이상 안정적인 용량유지율을 보였다.

그림 27

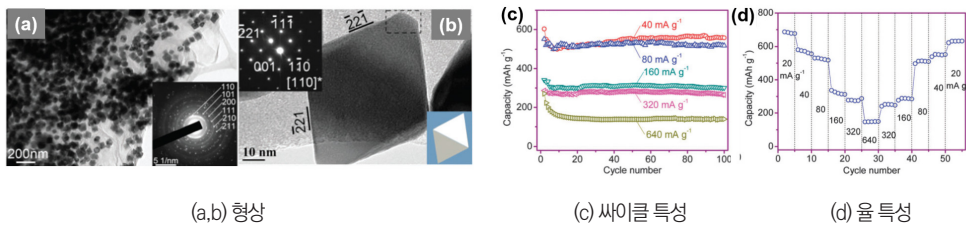
Co₃O₄/CNT 복합체의 합성모식도, 형상 및 전기화학적 특성



출처: Z. Jian et al.(2014)

그림 28

SnO₂/그래핀 복합체의 형상 및 전기화학적 특성



출처: D. Su et al.(2013)

상기 언급한 금속산화물 소재들은 보통 금속-산소 간 강한 화학결합에 의해 전기화학 반응 중에 결합을 끊고 나트륨과의 반응물인 산소를 얻기 위해서는 많은 에너지가 요구되며 반응속도도 느리다는 단점이 있다. 반면, 금속-황 사이의 결합은 금속-산소 간 결합에 비해 결합력이 약한 편이어서 빠른 반응속도를 확보할 수 있고, 또한 최종 반응상인 Na_2S 가 Na_2O 보다 우수한 가역성을 보이는 장점을 지닌다. 이런 측면에서 코발트, 철, 몰리브덴, 주석, 안티몬, 망간 등의 금속을 기반으로 한 다양한 금속황화물도 나트륨 저장특성을 향상시키는 연구가 최근 많은 관심을 받으며 활발히 진행되고 있다.

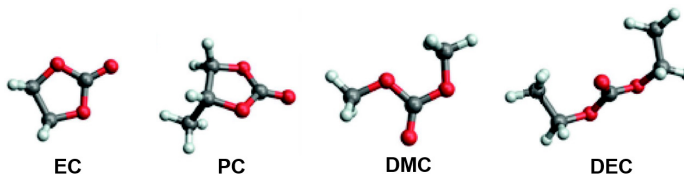
2.3 분리막 및 전해질 기술

2.3.1. 전해질 기술

나트륨 이차전지의 액체 전해질은 일반적으로 리튬 이차전지에서도 널리 사용되던 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC) 등과 같은 카보네이트(carbonate)계 유기 용매를 단독으로 또는 혼합한 용매에 NaClO_4 또는 NaPF_6 등의 나트륨 염을 용해시킨 것을 사용한다(그림 29).[40] EC, PC와 같은 고리형 카보네이트의 경우 높은 유전상수, 안정한 전기화학적, 화학적 특성의 장점을 가지나 EC의 경우 높은 용융점으로 인해 상온에서 단독으로 사용하지 않고 다른 용매들과 혼합하여 사용하는 것이 일반적이며, PC의 경우 전극 표면에서의 부반응으로 생성되는 SEI 막의 성장으로 인하여 수명 특성이 저하되는 문제가 있어 안정한 SEI 막을 형성시키기 위하여 플루오르에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)와 같은 첨가제와 함께 쓰이는 경우가 많다.

그림 29

카보네이트계 전해질의 분자 단위 구조



출처: C. Bommier et al.(2018)

Ponrouch와 Palacin 공동연구팀은 다양한 용매 조성에 대하여 하드 카본 음극에 대한 전기화학적 특성 평가를 실시하였으며, 전극의 성능이 용해되어 있는 염의 종류보다는 용매의 조성에 크게 영향을 받는다는 것을 발견하였다. 특히 하드카본 음극과 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 양극으로 구성된 셀에서 EC(45%) : PC(45%) : DMC(10%)의 삼성분(ternary)계 용매에 1 M의 나트륨 염을 용해시킨 전해질을 사용하였을 때 최적의 성능이 구현되었으며 200 mAh/g의 가역 용량을 180 사이클 동안 잘 유지하였으며, 98.5% 이상의 높은 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 얻었다. 그리고 각 전해질 용매 조성에서의 최적의 성능은 열적/화학적으로 안정한 SEI 층을 형성하는 것에서 기인한다는 것을 밝혀내었다.[41]

카보네이트 기반의 전해질 외에도 낮은 점도와 용융점의 장점을 갖는 에테르(ether) 기반의 전해질에 대한 연구도 계속되어 왔으며, 특히 Armand 연구팀은 sodium bis(fluorosulfonyl) imide(NaFSI)를 methyl-tetrahydrofuran(Me-THF)에 용해시킨 전해질을 사용하여 imine(C=N) 기반의 음극 구동 시 우수한 전기 화학 성능을 보여주었다.[42] 그러나 에테르 기반의 전해질의 경우 증기압이 높고, 작동 전압 범위가 작아 현실적으로는 상용화가 어려워 보인다.

전해질의 안전성에 대한 관심이 높아짐에 따라 높은 열적 안정성, 넓은 작동 전압 범위, 낮은 증기압, 높은 끓는점, 낮은 휘발성의 장점을 갖는 이온성 액체(IL: Ionic Liquid) 전해질 또한 크게 관심을 받아왔다. 이온성 액체 전해질은 양이온 또는 음이온 용매를 포함하지 않고, 나트륨 염과 결합(coupling)된 양이온성 또는 음이온성의 유기물로 구성된 전해질로서 상온에서는 용융염(molten salt)이라 불리기도 한다. 일반적으로 이온성 액체 전해질은 장수명 특성에는 유리하지만 제조 소요비용이 높고, 특히 이온 상관성(ion correlation)이 커 일반적인 유기 전해질에 비해 확산속도가 느리다. 따라서 이온 확산속도를 향상시키기 위해서는 높은 작동온도가 요구되는 것으로 알려져 있다. 그러나 전지의 작동 온도를 높이면 전지의 운영비용을 증가시키고, 에너지 효율을 오히려 떨어뜨리는 문제가 발생하게 되므로 이를 해결하기 위한 연구가 진행되어야 할 것이다.

2.3.2. 분리막 기술

나트륨 이온전지용 분리막 기술의 경우에는 많은 연구가 이루어지지는 않았지만 최근까지 연구에서 주로 유리 섬유(glass fibers) 분리막이 연구실 단위에서 사용되어 왔다. 유리 섬유 분리막은 내부에 넓은 기

공을 다량 포함하는 필름 구조를 지니고 있어 큰 이온 반경의 Na⁺ 이온을 원활히 통과시키며 특히, EC 또는 PC와 같은 고리형 카보네이트 전해질에 대한 젖음성(wettability)이 뛰어나 높은 Na⁺ 이온 전도성을 확보할 수 있는 장점을 지닌다. 반면, 수 십 마이크로미터의 지나치게 큰 기공 크기로 인하여 두 전극 사이의 단락(short circuit)의 위험이 커질 수 있는 문제점이 존재하며, 기존 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP)과 같은 폴리올레핀 계열의 고분자 분리막에 비해 상대적으로 두껍기 때문에 전지의 체적 및 중량 에너지 밀도 면에서 매우 비효율적이다. 따라서 나트륨 이차전지의 상용화를 위해서는 전극소재, 전해질 개발과 함께 유리 섬유를 대체할 새로운 분리막의 개발도 필수적으로 요구되고 있다. 최근 한 연구에서 Kim 연구팀은 마이크로 기공이 존재하는 ZrO₂ 세라믹 입자들을 폴리에틸렌 분리막에 코팅하여 나트륨 이차전지에 적용한 결과를 보고하였다.[43] 연구팀이 개발한 폴리에틸렌 기반 분리막은 표면에 코팅된 다공성 세라믹 분말 입자들로 인해 전해질에 대한 뛰어난 젖음성을 보였으며 결과적으로 기존 폴리에틸렌(1.0 × 10⁻⁴ S/cm) 대비 향상된 이온 전도도(7.0 × 10⁻⁴ S/cm)를 나타내었다. 또한, 200°C에서 1시간 동안 수행한 내열성 평가에서도 기존 폴리에틸렌 분리막(98.5%) 대비 뛰어난 열수축(thermal shrinkage) 저항성(82.5%)을 보여주어 기존 리튬 이차전지 시스템에서 폭넓게 사용되었던 폴리올레핀 계열의 분리막도 적절한 표면코팅 기술의 개발을 통해 나트륨 이차전지용 고성능 분리막으로 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

03' 맺음말

다가오는 미래사회에서는 4차 산업혁명의 핵심기술 중 하나인 사물인터넷(IoT, Internet of Things) 개념에 기반한 새로운 무선 전자제품들이 등장함에 따라 고성능, 다기능성 모바일 제품을 뒷받침할 수 있는 향상된 이차전지 기술을 필요로 한다. 또한, 이차전지의 적용 분야 확대에 의해 전기자동차, 전력저장시스템 등 중대형 이차전지의 수요가 급격히 증가한다는 측면에서 현재의 리튬이온 이차전지의 성능 개선은 반드시 필요하다. 이를 위해 현재 리튬이온 이차전지 시장을 선도하고 있는 한국, 일본, 중국을 포함하여 미국, 독일

등 서구 선진국에서는 새로운 차세대 전지시스템을 개발하기 위한 연구를 활발히 수행 중이며 이러한 연구 개발은 주로 이차전지의 주요한 응용 분야인 소형 모바일 IT, EV, ESS용도에 맞추어 고에너지밀도화, 고출력 및 고안전성화, 저비용화의 방향으로 진행되고 있다.

본 고에서는 다양한 차세대 전지 중 중대형 전력저장장치를 타깃으로 하는 나트륨 이차전지 기술에 대해 알아보았다. 나트륨 이차전지는 풍부한 나트륨 자원의 부존량에 의한 저렴한 제조 단가를 대표적인 장점으로 지니고 있어 에너지 저장시스템의 저가화와 대용량화에 가장 적합한 전지로 각광받고 있다. 더불어, 다른 차세대 전지들에 비해 리튬이온 이차전지와 시스템이 매우 유사하여 큰 시스템의 변화 없이 기존 제조 설비를 그대로 활용 가능하다는 장점도 지니고 있다. 그러나 현재 기술수준에서는 우수한 가역성과 높은 용량 및 충/방전 효율을 나타내는 양극과 음극소재를 확보하기가 어려운 상황이어서, 앞으로는 신규 고성능 양극 및 음극 소재의 설계와 합성기술 개발에 초점을 맞춘 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것이다. 또한, 나트륨 이차전지의 성공적인 개발을 위해서는 전극소재 기술 뿐 아니라 전지의 다른 구성요소인 전해질과 분리막 기술 또한, 고도분석기술의 적극적 활용을 통해 전극소재와의 적합성을 따져가며 전지 시스템 내부에서 소재의 전기화학적 성능을 극대화할 수 있는 방향으로 기술 개발이 수행되어야 할 것이다.

본 고에서 알아본 바와 같이 현재까지 나트륨 이차전지의 기술 개발 수준은 상용화에 이르기에는 아직 많이 부족한 수준이다. 그러나 과거 리튬이온전지의 개발 경험과 발전 사례를 바탕으로 지속적인 투자를 통해 다각적인 접근법을 시도하여 현재의 연구 개발을 가속화할 수 있다면 머지않아 상용화 수준의 차세대 나트륨 이차전지 기술을 달성할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 나트륨 이차전지의 실용화는 중대형 전지 시장을 빠른 속도로 대체하여 자원 고갈에 따른 기존의 중대형 리튬 이차전지의 가격 상승 문제를 해결하고 더 나아가 이차전지 시장의 규모를 획기적으로 늘리는 데 큰 기여를 하게 될 것이다.

Kyung Yoon Chung



학력

연세대학교 금속공학 박사
연세대학교 금속공학 학사

경력

現) 한국과학기술연구원(KIST) 에너지저장연구단 단장(책임연구원)
前) Brookhaven National Lab. Research Associate
前) 연세 나노과학기술연구단 박사후 연구원

Sang Ok Kim



학력

University of Texas at Austin,
Materials Science and Engineering 박사
서울대학교 재료공학부 석사
서울대학교 재료공학부 학사

경력

現) 한국과학기술연구원(KIST) 에너지저장연구단
선임연구원

Won chang Choi



학력

University of Texas at Austin,
Materials Science and Engineering 박사
고려대학교 재료공학과 석사
고려대학교 재료공학과 학사

경력

現) 한국과학기술연구원(KIST) 에너지저장연구단
책임연구원
前) 삼성전자종합기술원(SAIT) 에너지랩 과장

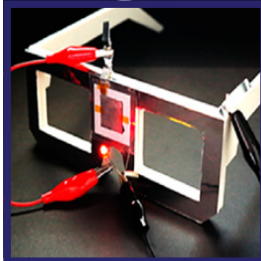
참고문헌

1. J. Tang et al. Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. Current Opinion in Chemical Engineering 9, 34-41(2015).
2. H. Pan et al. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. Energy & Environmental Science 6, 2338-2360(2013).
3. R. Keith Evans, Geologist And Industrial Minerals Expert & US Geological Service
4. Asian Metal, POSRI 이슈리포트 “2025년 리튬 수급 전망” 포스코경영연구원 2018.05.10.
5. S. Komaba et al. Electrochemically reversible sodium intercalation of layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and NaCrO_2 . ECS Transactions 16, 43-55(2009).
6. S. Komaba et al. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery. Inorganic Chemistry 51, 6211-6220(2012).
7. P.-F. Wang et al. Ti-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Cathodes with reversible O3-P3 phase transition for high-performance sodium-ion batteries. Advanced Materials 29, 1700210(2017).
8. C. Zhang et al. New insights into the roles of Mg in improving the rate capability and cycling stability of O3- $\text{NaMn}_{0.48}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries ACS Applied Materials & Interfaces 10, 10819-10827(2018).
9. R. Berthelot et al. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram. Nature Materials 10, 74-80(2011).
10. N. Yabuuchi et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. Nature Materials 11, 512-517(2012).
11. J. Xu et al. Identifying the critical role of Li substitution in P2- $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries. Chemistry of Materials 26, 1260-1269(2014).
12. J. Deng et al. High energy density sodium-ion battery with industrially feasible and air-stable O3-type layered oxide cathode. Advanced Energy Materials 1701610(2017).

13. Y. Liu et al. Layered $P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: The capacity decay mechanism and Al_2O_3 surface modification. *Nano Energy* 27, 27–34(2016).
14. J. Lu et al. Phase Diagram of Olivine $Na_xFePO_4(0 < x < 1)$. *Chemistry of Materials* 25, 4557–4565(2013).
15. W. Tang et al. High-performance $NaFePO_4$ formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 4, 4882–4892(2016).
16. J. Gopalakrishnan et al. $V_2(PO_4)_3$: A Novel NASICON-type vanadium phosphate synthesized by oxidative deintercalation of sodium from $Na_3V_2(PO_4)_3$. *Chemistry of Materials* 4, 745–747(1992).
17. H. Chen et al. CNT-Decorated $Na_3V_2(PO_4)_3$ microspheres as a high-rate and cycle-stable cathode material for sodium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10, 3590–3595(2018).
18. X. Li et al. High valence Mo-doped $Na_3V_2(PO_4)_3/C$ as a high rate and stable cycle-life cathode for sodium battery. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 1390–1396(2018).
19. Y. Lu et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chemical Communication* 48, 6544–6546(2012).
20. Y. Jiang et al. Prussian blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode. *Advanced Functional Materials* 201600747(2016).
21. Z. Hu et al. Advances and challenges in metal sulfides/selenides for next-generation rechargeable sodium-ion batteries. *Advanced Materials* 29, 1700606(2017)
22. M. M. Doeff et al. Electrochemical insertion of sodium into carbon. *Journal of Electrochemical Society* 140, L169–L170(1993).
23. E. Irisarri et al. Review—Hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Society* 162, A2476–A2482(2015).

24. R. Väli et al. D-Glucose derived nanospheric hard carbon electrodes for room-temperature sodium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Society* 163, A1619-A1626(2016).
25. T. Zhang et al. Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC Advances* 7, 41504-41511(2017).
26. K. Tang et al. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries. *Advanced Energy Materials* 2, 873-877(2012).
27. L. Fu et al. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance. *Nanoscale* 6, 1384-1389(2014).
28. Y. Kim et al. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry - A European Journal* 20, 11980-11992(2014).
29. J. W. Wang et al. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction. *Nano Letters* 12, 5897-5902(2012).
30. Y. Jeon et al. Flash-induced reduced graphene oxide as a Sn anode host for high performance sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 4, 18306-18313(2016).
31. Z. Liu et al. Sb@C coaxial nanotubes as a superior long-life and high-rate anode for sodium ion batteries. *Energy & Environmental Science* 9, 2314-2318(2016).
32. J. He et al. Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers* 2, 437-455(2017).
33. L. Wang et al. High Anode Performance of in situ formed Cu₂Sb nanoparticles integrated on Cu foil via replacement reaction for sodium-ion batteries. *ACS Energy Letters* 2, 256-262(2017).
34. L. Li et al. SnSb@carbon nanocable anchored on graphene sheets for sodium ion batteries. *Nano Research* 7, 1466-1476(2014).
35. Y. Kim et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries. *Advanced Materials* 25, 3045-3049(2013).

36. W.-J. Li et al. Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage. *Nano Letters* 13, 5480–5484(2013).
37. J. Song et al. Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries. *Nano Letters* 14, 6329–6335(2014).
38. Z. Jian et al. Monodispersed hierarchical Co_3O_4 spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 13805–13809(2014).
39. D. Su et al. SnO_2 @graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance. *Chemical Communications* 49, 3131–3133(2013).
40. C. Bommier et al. Electrolytes, SEI formation, and binders: A review of nonelectrode factors for sodium-ion battery anodes. *Small* 14, 1703576(2018).
41. A. Ponrouch et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 5, 8572–8583(2012).
42. E. C. Martinez et al. Polymeric schiff bases as low-voltage redox centers for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie* 53, 5341–5345(2014).
43. Y. Suharto et al. Microporous ceramic coated separators with superior wettability for enhancing the electrochemical performance of sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 376, 184–190(2018).



융합연구리뷰

Convergence Research Review

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