Clean Technol., Vol. 29, No. 3, September 2023, pp. 178-184

청정소재제품기술

보 문

다공성 구조를 갖는 (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere의 합성과 소듐 이차전지 음극활물질로서의 전기화학적 특성 연구

김영범[1,2], 박기대[1]*

[1]충북대학교 신소재공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로1
[2]고려대학교 신소재공학과
02841 서울시 성북구 안암로 145

(2023년 8월 21일 접수; 2023년 8월 29일 수정본 접수; 2023년 8월 29일 채택)

Synthesis of porous-structured (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere and its electrochemical properties as anode for sodium-ion batteries

Yeong Beom Kim[1,2] and Gi Dae Park[1]*

[1]Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University,
Chungdae-ro 1, Seowon-Gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea
[2]Department of Materials Science and Engineering, Korea University,
Anam-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-713, Republic of Korea

(Received for review August 21, 2023; Revision received August 29, 2023; Accepted August 29, 2023)

요 약

전이금속 칼코젠화물은 소듐 이차전지의 음극재로서 높은 이론 용량을 가지나 충·방전 과정에서 큰 부피 팽창으로 인해 짧은 수명 특성을 보이며, 낮은 전기전도도로 인해 출력 특성을 저하시킨다는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 본 연구에서는 분무열분해와 후 열처리 공정을 통해 다공성의 CNT ball과 (Ni,Co)Se_2 나노결정이 복합된 구조체를 합성하였으며, 이를 소듐 이차전지의 음극에 적용시켜 전기화학적 특성을 평가하였다. 합성된 소재는 분무열분해 동안 Polystyrene(PS) 나노비드의 분해로 인해 다공성 구조를 형성하여 충방전 과정에서 발생하는 부피팽창을 효과적으로 수용하였으며, CNT 소재와의 복합화를 통해 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있었다. 이로 인해 다공성 구조의 (Ni,Co)Se_2-CNT 복합소재는 0.2 A g^{-1}의 전류밀도에서 698 mA h g^{-1}의 높은 초기 방전용량을 보였으며, 100 사이클 후 400 mA h g^{-1}의 방전용량을 유지함을 보였다.

주제어 : 소듐 이차전지, 음극, 전이금속 칼코젠화물, 나노구조체

Abstract : Transition metal chalcogenides have garnered significant attention as anode materials for sodium-ion batteries due to their high theoretical capacity. Nevertheless, their practical application is impeded by their limited lifespan resulting from substantial volume expansion during cycling and their low electrical conductivity. To tackle these issues, this study devised a solution by synthesizing a nanostructured anode material composed of porous CNT (carbon nanotube) spheres and (Ni,Co)Se_2 nanocrystals. By employing spray pyrolysis and subsequent heat treatments, a porous-structured (Ni,Co)Se_2-CNT composite microsphere was successfully synthesized, and its electrochemical properties as an anode for sodium-ion batteries were evaluated. The synthesized (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere possesses a porous structure due to the nanovoids that formed as a result of the decomposition of the polystyrene (PS) nanobeads during spray pyrolysis. This porous structure can effectively accommodate the volume expansion that occurs during repeated cycling, while the CNT scaffold enhances electronic conductivity. Consequently, the (Ni,Co)Se_2-CNT anode exhibited an initial discharge capacity of 698 mA h g^{-1} and maintained a high discharge capacity of 400 mA h g^{-1} after 100 cycles at a current density of 0.2 A g^{-1}.

Keywords : Sodium-ion battery, Anode, Transition metal chalcogenides, Nanostructured material

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gdpark@chungbuk.ac.kr; Tel: +82-43-261-2415; Fax: +82-43-271-3222

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.178 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 화석 연료의 사용으로 인한 대기오염 및 기후 변화가 심각한 사회적 문제로 제기되면서, 이를 해결하고자 친환경적인 에너지원의 개발과 함께 내연 기관의 자동차를 친환경 자동차로 전환하려는 노력이 전 세계적인 화두로 등장하고 있다. 이로 인한 신재생 에너지원의 개발과 전기자동차 시장의 급격한 성장은 에너지를 효율적으로 저장시킬 수 있는 배터리 시스템의 중요성을 강조하게 되었으며, 현재 이차전지 중 가장 범용적으로 사용되는 리튬 이온 배터리(Li-ion batteries, LIBs)에 관한 수요를 꾸준히 증가시키고 있다[1-4]. 그러나 리튬은 제한된 매장량으로 인해 공급이 불안정하며, 증가하고 있는 에너지 저장에 대한 수요를 만족시키지 못할 것이라는 우려가 있다. 따라서 이를 대체하기 위해 매장량이 풍부한 소듐 기반의 이온 배터리가 차세대 이차전지로 많은 주목을 받고 있으며, 소듐 이온 배터리(Na-ion batteries, SIBs)에 적용시킬 수 있는 새로운 전극재료 개발에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다[5-7].

현재 연구되고 있는 다양한 음극물질 중에서도 전이금속 칼코젠화물은 기존 LIBs에 적용되던 흑연 음극재(372 mA h g^{-1})보다 약 2~3배 이상의 높은 이론용량을 가지고 있으며, 이로 인해 SIBs의 음극 소재로 크게 주목받고 있다[8,9]. 이 소재들은 conversion 메커니즘에 의해 높은 이론용량을 보이지만, SIBs의 음극 소재로 적용 시 충·방전 과정에서 큰 부피 팽창을 수반하고 구조체 파괴를 야기하여 낮은 수명특성을 보이며, 낮은 전기전도도로 인해 전지의 출력 특성을 저하시키는 단점을 가지고 있다[10,11]. 이를 해결하기 위해, 최근 전이금속 칼코젠화물의 형상을 제어하고 전도성 물질과의 복합화를 통해 전지 성능을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[12,13]. Zhou et al.은 수열합성을 통해 얻어진 전구체를 후 열처리공정을 통해 중공 구조의 $CoNiSe_2$-C 복합체로 합성하였다[14]. 합성된 음극재는 입자 내부의 빈 공간으로 인해 충·방전 시 발생하는 부피팽창을 효과적으로 억제하였으며, 전도성 카본소재와의 복합화를 통해 출력 특성을 향상시킴으로써 5 A g^{-1} 높은 전류밀도에서 2000사이클동안 약 368 mA h g^{-1}의 가역용량을 유지함을 보고했다. Cong et al.은 액상법을 이용하여 Fe-C 전구체 물질을 합성한 뒤, 후 열처리과정에서 Fe의 촉매적 효과를 이용하여 카본나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 성장시킴으로써 $FeSe_2$-CNT 복합체를 합성하였다[15]. 이 소재는 CNT 프레임워크 내부에 $FeSe_2$ 나노입자가 분산된 구조로 인해 우수한 구조적 안성정을 보였으며, CNT를 통해 전도특성을 향상시킴으로써 1 A g^{-1}의 전류밀도에서 1000사이클동안 467 mA h g^{-1}의 가역용량을 나타냈다.

본 연구에서는 분무열분해 및 후 열처리공정을 통해 다공성의 CNT ball과 (Ni,Co)Se_2 나노결정이 복합된 구조체를 합성하였으며, 이를 SIBs의 음극소재로서 전기화학적 성능을 평가하였다. 또한 (Ni,Co)Se_2-CNT의 형상이 SIBs의 음극재 수명 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 분무열분해 및 후 열처리공정을 이용하여 치밀한 구조의 (Ni,Co)Se_2 입자를 합성하였으며, 다공성의 (Ni,Co)Se_2-CNT 복합체와의 전기화학적 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 다공성 (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere의 합성

다공성의 (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere 소재는 분무열분해 공정과 후 열처리 공정을 통해 합성되었다. 구조체 내부의 공공을 형성하기 위해 첨가되는 100 nm 직경의 polystyrene(PS) 나노비드는 emulsion polymerization을 통해 현탁액의 형태로 준비되었다. 이 현탁액은 100 ml의 증류수에 10 g의 styrene ($C_6H_5CH=CH_2$, Sigma-Aldrich, 99.0%), 0.93 g의 4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate($H_2C=CHC_6H_4SO_3Na\cdot xH_2O$, Sigma-Aldrich, 99.0%), 그리고 0.05 g의 sodium bicarbonate($NaHCO_3$, Samchun, 99.0%)을 첨가한 뒤 N_2 gas 분위기, 70 ºC에서 1시간 동안 교반 및 이후 0.05 g의 potassium persulfate($K_2S_2O_8$, Samchun, 98.0%)을 용액에 추가로 첨가하여 N_2 gas 분위기, 70 ºC에서 18시간동안 교반하여 준비하였으며, 합성된 PS 나노비드의 평균 직경 크기는 약 50 nm였다. 분무열분해 공정을 위한 분무용액은 1 L의 증류수에 0.005 M 농도의 Ni nitrate hexahydrate, 0.01 M 농도의 Co nitrate hexahydrate, 산 처리된 multi-wall CNT (MWCNT) 10 mg, PS 나노비드 (PS) 6 g, Citric acid 0.1 g을 첨가하여 준비하였다. 분무열분해 과정에서 6개의 진동자로 구성된 1.7 MHz 초음파 가습기를 이용하여 분무용액의 액적을 발생시켰으며, 발생된 액적들은 10 L min^{-1} 유량의 Ar 운반기체에 의해 700 ºC의 반응로로 이동하여 액적의 건조와 열분해를 거쳐 다공성 구조의 (Ni,Co)O-CNT microsphere로 합성되었다. 합성된 전구체 물질은 5% H_2/Ar 분위기, 400 ºC에서 3시간 동안 환원 열처리(reduction) 공정을 거쳐 다공성 구조의 (Ni,Co)-CNT microsphere로 합성되었으며, 다시 5% H_2/Ar 분위기, 300 ºC에서 selenium 분말과 함께 6시간 동안 열처리(셀레늄화 열처리, selenization)를 거쳐 다공성 (Ni,Co)Se_2-CNT microsphere로 합성되었다. 치밀한 구조의 (Ni,Co)Se_2 microsphere를 합성하기 위한 전구체는 동일한 농도의 Ni nitrate hexahydrate, Co nitrate hexahydrate 만을 함유한 분무용액을 이용하여 동일한 온도와 운반기체 조건에서 분무열분해 공정을 거쳐 합성되었으며, 이 전구체를 5% H_2/Ar 분위기, 400 ºC에서 3시간 동안 열처리한 후, 다시 5% H_2/Ar 분위기, 400 ºC에서 selenium 분말과 함께 6시간 동안 열처리하여 치밀한 구조의 (Ni,Co)Se_2 microsphere를 합성하였다. 합성된 샘플의 명칭을 구분하기 위해 이후에는 다공성 구조의 (Ni,Co)O-CNT는 p-(Ni,Co)O-CNT (porous-structured (Ni,Co)O-CNT), 다공성 구조의 Ni-Co-CNT는 p-Ni-Co-CNT(porous-structured Ni-Co-CNT), 다공성 구조의 (Ni,Co)Se_2-CNT는 p-(Ni,Co)Se_2-CNT(porous-structured (Ni,Co)Se_2-CNT), 치밀한 구조의 (Ni,Co)Se_2는 d-(Ni,Co)Se_2 (dense-structured (Ni,Co)Se_2)로 각각 명명했다.

2.2 분석방법

p-(Ni,Co)Se_2-CNT 소재를 합성하기 위한 후열처리 과정에서 발생하는 형상변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM, ULTRA PLUS, ZEISS) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL,

JEM-2100F)을 사용하였다. 시편의 상 분석은 X-선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)분석을 이용하여 진행하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

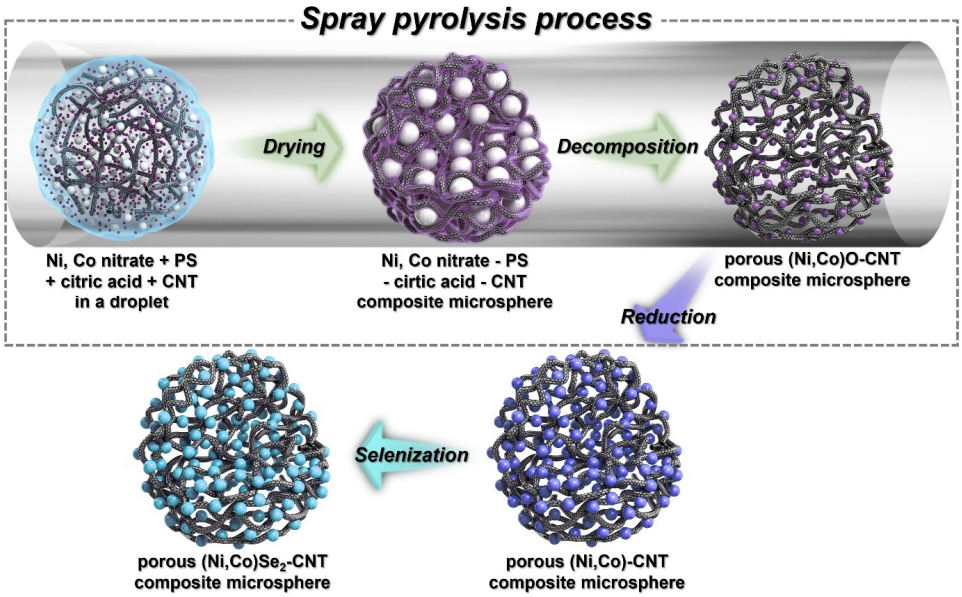
합성된 음극소재의 소듐 이온 저장 특성을 평가하기 위해 2032-코인셀을 제조하여 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극 제조를 위한 슬러리는 활물질, 도전재(Super-P) 및 바인더(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 각각 7:2:1의 중량비로 증류수에 혼합하여 준비한 후 구리 호일에 코팅, 건조하여 전극을 제조했다. 전극의 직경은 1.4 cm이며 소듐 금속과 microporous polypropylene 필름을 각각 상대전극과 분리막으로 사용했다. 전해질은 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v) 용매에 1 M의 $NaClO_4$ 염을 첨가하여 준비했다. 셀의 충·방전 과정은 0.001-3.0 V의 전압범위에서 진행하였으며 이때 전극의 무게는 1.4 mg cm^{-2}이었다. 셀의 수명 특성은 0.2 A g^{-1}의 전류밀도에서 진행되었으며, 충·방전 모두 동일한 전류밀도에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

p-(Ni,Co)Se_2-CNT는 분무열분해 후 열처리 공정을 통해 합성되었으며, 분무열분해 과정에서 발생하는 합성 메커니즘과 이후 열처리 공정의 모식도를 Scheme 1에 나타내었다. 분무열분해 공정에서 초음파에 의해 발생된 액적에는 Ni, Co nitrate, PS, citric acid 및 CNT가 고르게 분산되어 있다. 이 액적들은 Ar 운반기체에 의해 고온의 반응로로 이동 및 건조되고, 이 때 citric acid의 첨가 효과로 인해 건조된 액적은 구형의 형상을 가지게 되어, Ni, Co nitrate, PS, citric acid, CNT 성분이 복합된 microsphere로 변환된다. 이후의 열분해 과정에서는 PS의 분해로 인해 microsphere 내부에 나노기공이 형성되어 다공성 구조를 형성하게 되며, Ni, Co nitrate의 열분해 및 결정화 과정을 통해 p-(Ni,Co)O-CNT microsphere를 형성하게 된다[16]. 분무열분해를 통해 얻어진 p-(Ni,Co)O-CNT microsphere는 이후 환원 열처리공정(reduction)을 통해 p-(Ni,Co)-CNT microsphere로 변환되며, 이후 셀레늄화 열처리공정(selenization)을 통해 최종적으로 p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere로 합성된다.

Figure 1-3은 p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere를 합성하기 위한 각 공정단계 별 구조체의 형상 및 결정구조를 분석한 결과이며, 이를 통해 p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere의 합성 메커니즘을 규명하였다. Figure 1은 분무열분해를 통해 합성된 (Ni,Co)O-CNT microsphere 샘플의 미세구조와 상 분석결과이다. Figure 1(a)의 저배율 FE-SEM 결과, 분무열분해 과정을 통해 microsphere 입자가 제조됨을 확인하였으며, 입자의 크기는 초음파에 의해 발생한 액적의 크기에 따라 약간의 입도분포를 보이는 것을 확인하였다. 합성된 입자는 분무열분해 과정에서 citric acid의 첨가 효과와 PS 나노비드의 열분해에 의해 다공성의 구형 입자로 제조되었으며, 이를 Figure 1(b)의 FE-SEM 이미지를 통해 확인하였다. 해당 FE-SEM 이미지를 통해 확인한 나노기공들은 약 수십 nm 크기의 직경을 가지는 것을 보였으며, 이 기공들은 합성에 이용된 PS 나노비드와 비슷한 직경 크기를 가지게 되므로, 약 50 nm정도의 평균 직경 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다. Figure 1(c)의 TEM 이미지는 다공성의 CNT 골격체에 나노결정이 고르게 분산된 형상을 나타내며, Figure 1(d)의 SAED 패턴 확인결과 해당 샘플이 CoO, NiO, Co, Ni 나노결정과 multi-wall CNT (MWCNT)가 복합된 조성으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

분무열분해 공정으로 얻어진 (Ni,Co)O-CNT는 400 ℃, 5% H_2/Ar 분위기에서 3시간 동안 reduction 공정을 거쳐 p-Ni-Co-CNT microsphere로 합성되었으며, 이 샘플의 형상 및 결정구



Scheme 1. Schematic illustration of formation mechanism for porous (Ni,Co)Se_2-CNT composite microsphere.

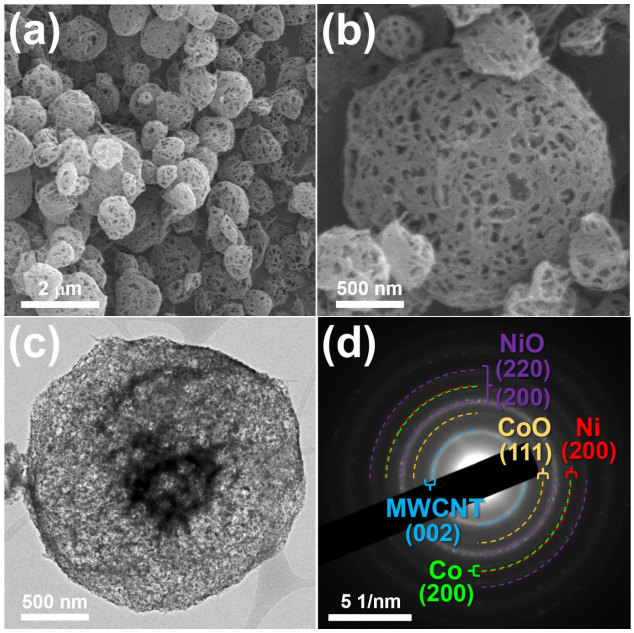


Figure 1. Morphological characteristics of p-(Ni,Co)O-CNT microspheres: (a)-(b) SEM images, (c) TEM image, and (d) SAED pattern.

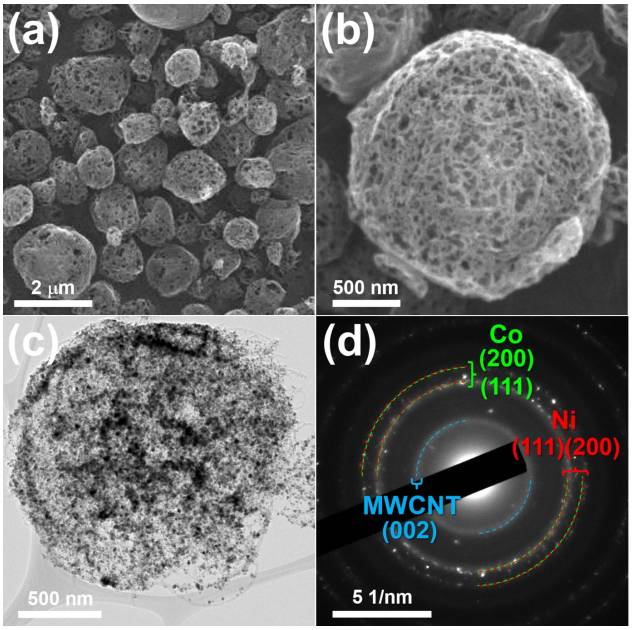


Figure 2. Morphological characteristics of p-(Ni,Co)-CNT microspheres: (a)-(b) SEM images, (c) TEM image, and (d) SAED pattern.

조를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a) 및 2(b)의 FE-SEM 이미지는 환원 열처리 이후에도 해당 샘플이 여전히 다공성 구조를 유지하는 것을 나타내며, Figure 2(c)의 TEM 이미지는 환원 열처리 과정에서 CNT 골격체에 의해 나노결정들의 결정성장이 억제된 것을 보여준다[17,18]. 또한 Figure 2(d)의 SAED 패턴을 통해 환원열처리 과정에서 NiO와 CoO 나노결정이 Ni과 Co 나노결정으로 변환된 것을 확인할 수 있었다.

p-Ni-Co-CNT microsphere는 300 ºC, 5% H_2/Ar 분위기에서 6

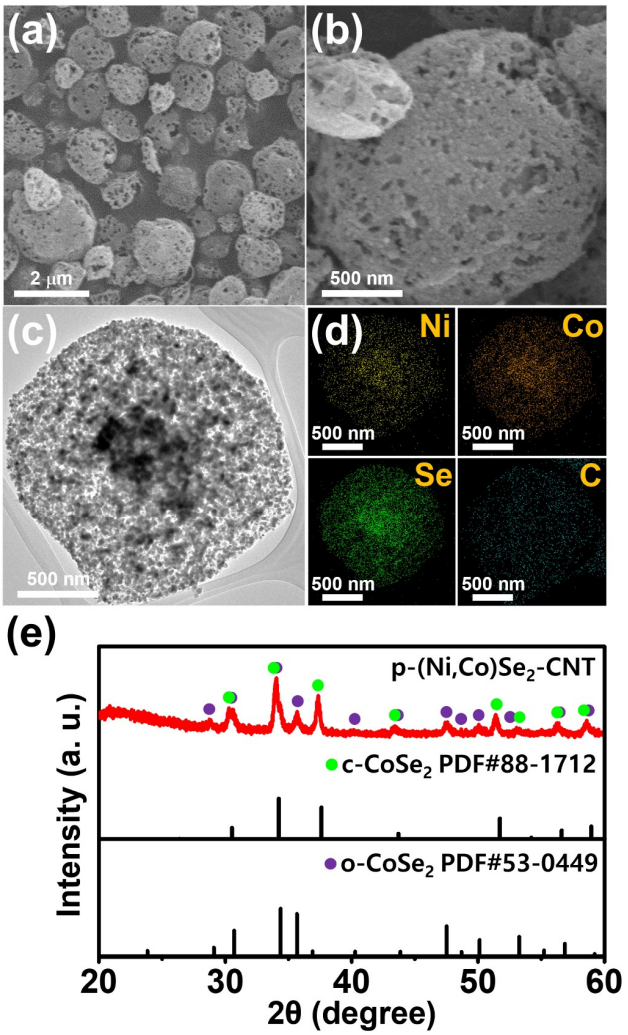


Figure 3. Morphological characteristics of p-(Ni,Co)Se_2-CNT microspheres: (a)-(b) SEM images, (c) TEM image, and (d) mapping images. (e) X-ray diffraction pattern of p-(Ni,Co)Se_2-CNT.

시간 동안 selenization 공정을 거쳐 최종적으로 p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere로 합성되었다. Figure 3은 p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere의 미세구조 및 상 분석 결과를 나타낸다. Figure 3(a) 및 3(b)의 FE-SEM 이미지를 통해 최종적으로 합성된 샘플 또한 다공성의 구조를 유지함을 확인하였으며, Figure 3(c)의 TEM 이미지를 통해 셀레늄화 열처리 동안에도 CNT 골격체가 Ni과 Co 나노결정들의 결정성장을 성공적으로 억제한 것이 관찰되었다. Figure 3(d)의 원소 맵핑 결과, 열처리 동안 Ni과 Co 조성의 금속 나노결정들이 각각 Ni selenide, Co selenide 조성으로 변환된 것을 확인할 수 있었으며, 해당 나노결정들은 다공성 CNT 골격체에 고르게 분포된 것을 보였다. Figure 3(e)의 XRD 회절패턴 결과, 해당 샘플의 XRD 패턴은 cubic 구조의 $CoSe_2$ (c-$CoSe_2$) 상과 orthorhombic 구조의 $CoSe_2$ (o-$CoSe_2$) 상에 해당하는 것을 확인하였다. 또한 c-$CoSe_2$, o-$CoSe_2$의 XRD peak와 비교하였을 때, p-(Ni,Co)Se_2-CNT 샘플의 XRD peak가 낮은 각도로 shift 된 것을 보였다. 앞서 보고되었던 문헌들에 따르면, 이러한 왼쪽 방향으로의 peak shift는 $CoSe_2$의

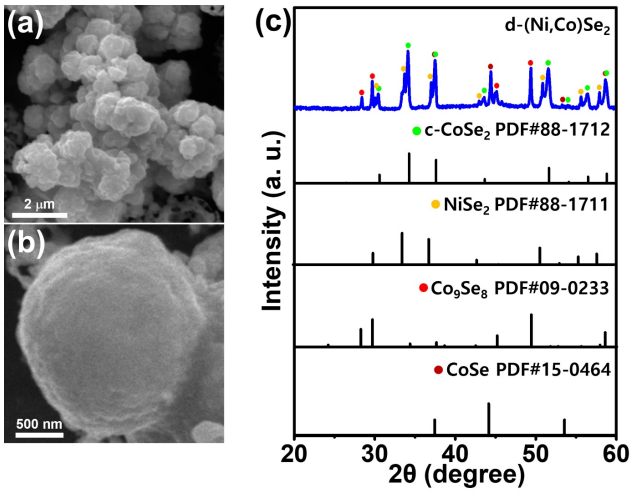


Figure 4. (a)-(b) SEM images, (c) X-ray diffraction pattern of d-(Ni,Co)Se_2 mircospheres.

결정 구조에 도핑된 Ni 이온이 Co 이온보다 더 큰 이온반경을 가지게 되어 발생하는 것이며, 이로 인해 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 샘플의 나노결정이 Ni이 도핑된 $CoSe_2$ 상들로 이루어진 것을 확인할 수 있었다[19,20].

p-(Ni,Co)Se_2-CNT microsphere의 다공성 형상과 전도성 카본의 복합화가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 비교하기 위해 치밀한 구조를 가지는 d-(Ni,Co)Se_2 microsphere를 합성하였으며, 해당 샘플은 Ni, Co nitrate만이 첨가된 용액으로 분무열분해를 진행하여 얻은 전구체 물질을 5% H_2/Ar 분위기, 400 ℃에서 3시간 동안 reduction 공정을 진행한 뒤, 다시 5% H_2/Ar 분위기, 400 ℃에서 6시간 동안 selenization 공정을 거쳐 준비하였다. Figure 4는 d-(Ni,Co)Se_2 microsphere 샘플의 미세구조 및 상 분석 결과를 나타낸다. Figure 4(a) 및 4(b)의 FE-SEM 이미지에서 보이는 것과 같이, d-(Ni,Co)Se_2 microsphere 샘플은 열처리 과정에서 과도한 결정성장에 의해 치밀한 형상을 보이는 것을 확인하였으며, Figure 4(c)의 XRD 분석결과 $CoSe_2$, $NiSe_2$, Co_9Se_8, 및 CoSe 상들이 혼재되어 있는 조성을 가지는 것을 확인하였다. 또한, 앞서 합성된 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 샘플과 d-(Ni,Co)Se_2 샘플의 결정크기를 비교하기 위해 Scherrer equation을 통해 평균 결정 크기를 계산하였으며, 이 계산은 p-(Ni,Co)Se_2-CNT및 d-(Ni,Co)Se_2 샘플들이 모두 공통적으로 포함하고 있는 c-$CoSe_2$ 결정 구조의 (211) 면에 해당하는 XRD peak를 이용하여 진행되었다. 계산 결과 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 샘플과 d-(Ni,Co)Se_2 샘플은 각각 17.1 및 27.7 nm의 평균 결정크기를 가지는 것을 확인하였으며, 이로 인해 CNT 골격체에 의해 열처리과정 동안 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 샘플의 결정성장이 억제되었다는 것을 확인할 수 있었다.

p-(Ni,Co)Se_2-CNT와 d-(Ni,Co)Se_2소재의 소듐 이온 저장 특성을 평가하기 위해 이들을 각각 소듐 이차전지의 음극에 적용하여 전기화학적 평가를 진행하였다. 이를 위해 각 음극소재를 이용하여 2032-코인셀을 구성한 뒤, 0.001-3.0 V의 전압범위에서 0.2 A g^{-1}의 전류밀도로 충·방전 사이클을 진행하였으며, 해당 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 두 음극소재의 첫 충·방전과정에 따른 전압 프로파일(voltage profile)을 나타낸다. p-(Ni,Co)Se_2-CNT와 d-(Ni,Co)Se_2 음극재들의 첫 방전 시 평탄 전위구간은 각각 1.6, 1.1 V와 1.0 V에서 관찰되었으며, 이는 활물질의 conversion 반응에 의한 Ni, Co 나노결정 및 전해질 분해에 의한 solid electrolyte interface (SEI) layer의 형성에 기인한다[21,22]. p-(Ni,Co)Se_2-CNT 및 d-(Ni,Co)Se_2 음극재들의 첫 방전 용량은 각각 698, 556 mA h g^{-1}이었으며, 이에 해당하는 첫 사이클의 쿨롱 효율은 각각 69, 87%의 값을 보였다. 앞서 보고되었던 문헌들에 의하면, 첫 충·방전 과정에서 발생하는 전해질의 분해와 SEI layer의 형성은 초기 쿨롱효율을 저하시키는 원인으로 작용하며, 이로 인해 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 음극소재는 다공성 구조로 인한 높은 표면적으로 인해 SEI layer의 형성이 촉진되어 d-(Ni,Co)Se_2 음극재보다 더 낮은 초기 쿨롱효율을 보이게 된다[23,24]. Figure 5(b)는 0.2 A g^{-1}의 전류밀도에서의 두 음극재의 수명 특성을 나타낸 것이다. 100 사이클 후 p-(Ni,Co)Se_2-CNT 및 d-(Ni,Co)Se_2는 각각 400, 52 mA h g^{-1}의 방전용량을 유지하였으며, 이는 각각 두번째 사이클에서의 방전 용량 대비 75, 10% 수준에 해당한다. p-(Ni,Co)Se_2-CNT의 우수한 사이클 안정성은 PS 나노비드 제거에 의해 생성된 공공들과 CNT 골격체에 의한 것이며, 이들은 충·방전 사이클동안 발생하는 음극 활물질의 부피팽창을 효과적으로 수용할 뿐만 아니라 소듐 이온과 전자의 빠른 이동을 가능하게 하여 치밀한 구조에 비해 우수한 전기화학적 성능을 보일 수 있었다.

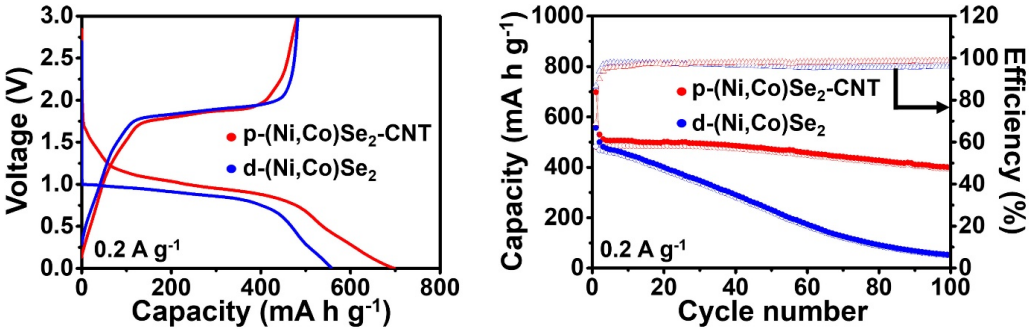


Figure 5. Electrochemical performance of the p-(Ni,Co)Se_2-CNT and d-(Ni,Co)Se_2 anodes for SIBs: (a) discharge-charge curves and (b) cycle performances at a current density of 0.2 A g^{-1}.

4. 결 론

본 연구는 분무열분해 공정을 이용하여 다공성 구조를 가지는 (Ni,Co)Se_2 나노결정과 CNT 복합체를 합성하였으며, 이를 소듐 이온 이차전지의 음극활물질로서의 전기화학적 특성을 소개하였다. 해당 소재는 분무열분해 이후 두 단계의 열처리 과정동안 다공성 구조와 CNT 골격체에 의해 결정성장이 억제되어 최종적으로 CNT 골격체에 (Ni,Co)Se_2 나노결정이 고르게 분산되어 있는 구조체로 합성되었다. 해당 소재는 다공성 구조로 인해 충·방전 과정에서의 부피팽창을 효과적으로 수용하여 우수한 사이클 안정성을 제공하였으며 CNT 물질과의 복합화를 통해 전도성을 향상시킴으로써, 0.2 A g^{-1}의 전류밀도에서 698 mA h g^{-1}의 높은 초기 방전용량을 보였으며, 100 사이클 동안 400 mA h g^{-1}의 가역 용량을 유지함을 보였다. 본 연구에서 제시한 다공성의 나노구조체 합성법은 다양한 전이금속 화합물에 적용이 가능하며, SIBs 음극소재의 전기화학적 성능 향상을 위한 다양한 연구에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 2020학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구 되었습니다.

References

1. Jin, Y.-H., Kim, B.-R., and Kim, D.-W., "Correlation between Lithium Concentration and Ecotoxicoloigy in Lithium Contained Waste Water," *Clean Technol*., **27**(1), 33-38 (2021).
2. Kim, J., Kim, Y., Oh, S. K., and Jeon, J. K.,"Analysis of Dry Process Products for Recycling of Spent Secondary Batteries," *Clean Technol.*, **27**(2), 139-145 (2021).
3. Pomerantseva, E., and Gogotsi, Y., "Two-dimensional Heterostructures for Energy Storage," *Nat. Energy*, **2**(7), 1-6 (2017).
4. Neumann, J., Petranikova, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M., and Nowak, S., "Recycling of Lithium Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling," *Adv. Energy Mater.*, **12**(17), 2102917 (2022).
5. Yang, Y., Fu, W., Lee, D., Bell, C., Drexler, M., Ma, Z., Magasinski, A., Yushin, G., and Alamgir, F., "Porous FeP/C Composite Nanofibers as High-Performance Anodes for Li-Ion/Na-Ion Batteries," *Mater. Today Energy*, **16**, 100410 (2020).
6. Tomboc, G. M., Wang, Y., Wang, H., Li, J., and Lee, K., "Sn-Based Metal Oxides and Sulfides Anode Materials for Na Ion Battery," *Energy Storage Mater.*, **39**, 21-44 (2021).
7. Liu, Q., Zhang, S.-J., Xiang, C.-C., Luo, C.-X., Zhang, P.-F., Shi, C.-G., Zhou, Y., Li, J.-T., Huang, L., and Sun, S.-G., "Cubic MnS–FeS_2 Composites Derived from a Prussian Blue Analogue as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries with Long-Term Cycle Stability," *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **12**(39), 43624-43633 (2020).
8. Anh, L. T., Rai, A. K., Thi, T. V., Gim, J., Kim, S., Mathew, V., and Kim, J., "Enhanced Electrochemical Performance of Novel K-Doped Co_3O_4 as the Anode Material for Secondary Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **2**(19), 6966-6975 (2014).
9. Jeong, S. Y., Park, S.-K., Kang, Y. C., and Cho, J. S., "One-Dimensional Nanostructure Comprising $MoSe_2$ Nanosheets and Carbon with Uniformly Defined Nanovoids as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries," *Chem. Eng. J.,* **351**, 559-568 (2018).
10. Jo, M. S., Lee, J. S., Jeong, S. Y., Kim, J. K., Kang, Y. C., Kang, D. W., Jeong, S. M., and Cho, J. S., "Golden Bristlegrass Like Hierarchical Graphene Nanofibers Entangled with N Doped CNTs Containing $CoSe_2$ Nanocrystals at each Node as Anodes for High Rate Sodium Ion Batteries," *Small,* **16**(38), 2003391 (2020).
11. Liu, X., Li, X., Lu, X., He, X., Jiang, N., Huo, Y., Xu, C., and Lin, D., "Metal-Organic Framework Derived In-Situ Nitrogen-Doped Carbon-Encapsulated CuS Nanoparticles as High-Rate and Long-Life Anode for Sodium Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **854**, 157132 (2021).
12. Jiang, J., Ma, C., Ma, T., Zhu, J., Liu, J., Yang, G., and Yang, Y., "A Novel CoO Hierarchical Morphologies on Carbon Nanofiber for Improved Reversibility as Binder-Free Anodes in Lithium/Sodium Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **794**, 385-395 (2019).
13. Lee, J. S., Park, J.-S., Baek, K. W., Saroha, R., Yang, S. H., Kang, Y. C., and Cho, J. S., "Coral-Like Porous Microspheres Comprising Polydopamine-Derived N-Doped C-Coated $MoSe_2$ Nanosheets Composited with Graphitic Carbon as Anodes for High-Rate Sodium-and Potassium-Ion Batteries," *Chem. Eng. J.*, **456**, 141118 (2023).
14. Zhou, P., Wang, L., Zhang, M., Wu, F., Huang, Q., Su, Z., Xu, P., Liao, M., Hu, Y., and Lin, X., "Controllable MOF-Derived Hierarchical Hollow $CoNiSe_2$ with Enhanced Mechanics and Kinetics for Extraordinary Rate Performance and Durable Anode of Sodium-Ion Batteries," *ACS Appl. Energy Mater*., **6**(13), 7129-7137 (2023).
15. Cong, B., Sun, S., Wang, B., Lv, C., Zhao, J., Jin, F., Jia, J., and Chen, G., "Iron Selenide Nanoparticles-Encapsulated within Bamboo-Like N-Doped Carbon Nanotubes as Composite Anodes for Superior Lithium and Sodium-Ion Storage," *Chem. Eng. J.*, **435**, 135185 (2022).
16. Park, S.-K. and Kang, Y. C., "MOF-Templated N-Doped Carbon-Coated $CoSe_2$ Nanorods Supported on Porous CNT Microspheres with Excellent Sodium-Ion Storage and Electrocatalytic Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **10**(20), 17203-17213 (2018).
17. Shim, M. S., Hong, J. H., and Kang, Y. C., "3D Porous N and S co-Doped CNT Microspheres with Highly Dispersed CoP

Nanoparticles: Toward an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Zn-Air Batteries," *Int. J. Energy Res.*, **2023**, 1-12 (2023).
18. Park, S.-K., Yang, S. H., and Kang, Y. C., "Rational Design of Metal-Organic Framework-Templated Hollow $NiCo_2O_4$ Polyhedrons Decorated on Macroporous CNT Microspheres for Improved Lithium-Ion Storage Properties," *Chem. Eng. J.*, **349**, 214-222 (2018).
19. Fang, X.-J., Ren, L.-P., Li, F., Jiang, Z.-X., and Wang, Z.-G., "Modulating Electronic Structure of $CoSe_2$ by Ni Doping for Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction," *Rare Met.*, 1-10 (2022).
20. Fan, S., Li, G., Cai, F., and Yang, G., "Synthesis of Porous Ni doped $CoSe_2$/C Nanospheres Towards High Rate and Long Term Sodium Ion Half/Full Batteries," *Chem. Eur. J.,* **26**(39), 8579-8587 (2020).
21. Yang, J., Gao, H., Men, S., Shi, Z., Lin, Z., Kang, X., and Chen, S., "$CoSe_2$ Nanoparticles Encapsulated by N-Doped Carbon Framework Intertwined with Carbon Nanotubes: High-Performance Dual Role Anode Materials for Both Li-and Na Ion Batteries," *Adv. Sci.*, **5**(12), 1800763 (2018).
22. Cho, J. S., Won, J. M., Lee, J.-K., and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Multiroom-Structured Metal Compounds-Carbon Hybrid Microspheres as Anode Materials for Rechargeable Batteries," *Nano Energy*, **26**, 466-478 (2016).
23. Kim, Y. B., Seo, H. Y., Kim, S. H., Kim, T. H., Choi, J. H., Cho, J. S., Kang, Y. C., and Park, G. D., "Controllable Synthesis of Carbon Yolk Shell Microsphere and Application of Metal Compound–Carbon Yolk Shell as Effective Anode Material for Alkali Ion Batteries," *Small Methods*, **7**(3), 2201370 (2023).
24. Bai, J., Li, X., Liu, G., Qian, Y., and Xiong, S., "Unusual Formation of $ZnCo_2O_4$ 3D Hierarchical Twin Microspheres as a High Rate and Ultralong Life Lithium Ion Battery Anode Material," *Adv. Funct. Mater.*, **24**(20), 3012-3020 (2014).