

수계 아연 이온 이차 전지를 위한 다중 이온 공침법을 통한 프러시안 기반 양극 소재 개발

황종하* · 소예영* · 김성수** · 송우진*[†]

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 에너지과학기술대학원,

충남대학교 유기재료공학과, *충남대학교 신소재공학과

(2024년 8월 21일 접수, 2024년 9월 25일 수정, 2024년 9월 25일 채택)

Development of Prussian Blue Analogue Cathode Materials via Multi-ion Precipitation for Aqueous Zn-ion Battery

Jongha Hwang*, Yeyoung So*, Sung-Soo Kim**, and Woo-Jin Song*[†]

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

***Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

****Department of Material Science Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received August 21, 2024; Revised September 25, 2024; Accepted September 25, 2024)

초록: 수계 아연 이온 이차전지는 물을 기반으로 사용한 전해질에 의한 안정성, 아연 음극의 높은 이론용량(820 mAh/g), 높은 가격 경쟁력으로 인해 차세대 이차전지로 주목받고 있다. 하지만, 음극에 대한 연구는 많이 진행되었지만, 양극의 경우 몇 가지의 후보군이 존재하지만 기존 리튬 이온 이차전지에 비해 용량 및 수명 특성이 현저하게 떨어진다. 다양한 양극 후보군 중에서 가격이 저렴하고 낮은 공정 비용을 갖는 프러시안 블루 아날로그 기반의 양극의 경우 충전 방전 중에 이온 용출로 인한 낮은 수명 특성 및 낮은 용량의 문제점이 있다. 본 연구는 프러시안 화합물에 아연과 망간을 활용한 다중 이온 공침법으로 높은 용량을 갖는 프러시안 블루 계열의 물질을 제작하였다. 본 연구에서 설계된 아연과 망간 기반의 프러시안 블루 아날로그 양극체는 기존 망간을 활용한 공침법으로 제조한 프러시안 블루 아날로그 물질보다 구조적으로 결정성이 높고 균일하게 합성된 것을 확인하였다. 또한, 이 물질로 완전 셀을 제작하였을 때 높은 전기화학 안정성을 보였으며, 1 A/g의 전류밀도에서 같은 방법으로 합성된 망간 기반의 양극체보다 30% 향상된 425 mAh/g의 높은 용량을 보였으며, 5 A/g의 높은 전류밀도로 1000번의 충전-방전 특성에서 73% 높은 용량 보존율을 달성하였다. 본 연구는 다중 이온 공침법을 활용한 프러시안 블루 아날로그 계열의 물질이 차세대 수계 아연 이온 이차전지 양극 연구에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

Abstract: Aqueous zinc ion batteries (AZIB) have gained attention as next-generation batteries. However, the cathode material for AZIB still has critical problems with its low capacity and lifespan characteristics, which are lower than those of existing cathode materials for lithium-ion batteries. Herein, we developed the Prussian blue analogue (PBA) as a cathode material with high capacity and electrochemical stability by utilizing a multi-ion co-precipitation method with Zn and Mn ions. The designed Zn-Mn-based PBA (ZnMnHCF111) was uniformly synthesized with a higher crystalline structure than that of Mn-based PBAs (MnHCF). ZnMnHCF111 accomplished a high capacity of 425 mAh/g, which is 50% higher than that of MnHCF at 1 A/g. In addition, the full cell with the ZnMnHCF111 cathode achieved 73% of capacity retention at 5 A/g during 1000 cycles. This study expects that PBA-based materials using a multi-ion co-precipitation method will play an important role in the research of next-generation AZIB.

Keywords: prussian blue analogue, co-precipitation method, cathode materials, electrochemical stability, aqueous Zn ion battery.

서론

[†]To whom correspondence should be addressed.
wjsong@cnu.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-2788-2926
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

최근 한정된 자원을 대체하기 위해 태양광, 풍력 및 조력 등 환경을 오염시키지 않고 재생 가능한 에너지에 대한 관심이

커지면서, 이를 저장하고 활용하기 위한 에너지 저장 장치 시스템을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹² 특히, 전기차 대중화를 통해 많은 사람들이 에너지 저장 장치 중에 에너지 밀도가 높고 높은 수명 특성을 지닌 리튬 이차 전지에 대한 관심이 매우 많아지면서 리튬 이온 이차 전지 시장의 규모도 매우 성장하였다.^{3,5} 하지만, 많은 사람들의 관심을 받는 것과 동시에 리튬 이온 이차 전지의 문제점에 대해서도 많이 제기되고 있다.^{6,7} 따라서, 현재 리튬 이온 이차 전지가 갖고 있는 소재 가격에 대한 불안정성과 가연성 전해질에 의한 화재 위험성과 같은 문제점들을 해결하기 위한 새로운 시스템의 이차 전지 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

물을 전해질로 사용하는 수계 아연 이온 이차 전지(AZIB)는 화재에 대한 안정성, 아연의 가격 경쟁력, 공기 중에 안정한 소재 활용으로 인한 공정의 편의성과 낮은 공정 비용 및 높은 용량으로 인해 리튬 이온 이차 전지를 대체할 수 있는 차세대 이차 전지로 매우 각광받고 있다.⁸⁻¹⁰ 하지만, 이를 상용화하기 위해 높은 수명 특성과 에너지 밀도에 필요한 양극, 음극, 분리막 및 전해질 소재에 대해서는 아직 극복해야 할 문제점들이 많다.¹¹ 특히, 양극의 경우 현재 낮은 용량 및 양극 구조 내의 이온 용출로 인한 수명 저하로 인해 소재 개발에 대한 연구가 필요하다.¹²

기존에 염료로 사용되는 프러시안 블루의 경우 공침(co-precipitation)법을 통해 쉽게 합성이 가능한 금속유기골격체로 이온의 삽입과 이탈이 가능하여 기존 에너지 저장 장치 양극의 후보로 많은 연구가 진행되어 왔다.¹³⁻¹⁷ 가격 경쟁력이 우수한 프러시안 블루는 구조 내에 3차원 방향으로 정렬이 잘 되어 있어, 이온의 높은 확산을 유도할 수 있어 빠른 충전이 필요한 고출력 이차 전지에 매우 유리하다.¹⁸⁻²⁰ 기존 리튬 이온 이차 전지의 유기 전해질 보다 이온 전도도가 빠른 물을 기반으로 작동이 되는 AZIB의 경우 빠른 충전이 가능한 프러시안 블루의 활용으로 인해 고출력 및 고성능 이차 전지 양극의 소재로 사용이 가능하다. 하지만, 기존 철과 구리 등을 활용한 프러시안 블루 계열 소재(PBA)는 낮은 용량으로 인해 이를 높이기 위한 많은 연구가 필요하다.^{20,21}

본 연구는 다중 공침법을 통한 아연과 망간의 두가지 금속 원소를 활용하여 같은 몰 비율의 망간 아연 프러시안 화합물(ZnMnHCF111)을 대량 생산이 가능한 공침법을 통해 기존 프러시안 블루 계열의 구조와 유사한 용량이 높고 수명 특성이 우수한 AZIB 양극제를 개발하였다. 아연과 망간 이온의 다중 이온 공침을 통해 합성된 소재는 망간만 사용한 프러시안 화합물(MnHCF) 양극보다 결정성이 높은 나노 구조체가 합성되었다. 또한, 순환 전류 전압법을 통해 결정성이 높은 프러시안 양극이 충 방전 초기 이온의 용출로 인한 구조 붕괴를 막을 수 있는 것을 밝혀냈다. 게다가, 전기화학 임피던스 분광법을 통해 초기 충전 방전 후에 전극 계면의 저항이 MnHCF 보다 ZnMnHCF111 전극이 더 낮은 것을 확인하였

다. 결론적으로, 최적화된 전극을 사용해서 완전 셀로 제작했을 때, 1 A/g의 전류밀도에서 1000번의 사이클 동안 MnHCF 전극 때보다 더 높은 용량 특성을 나타내었다. 본 연구에서 개발된 ZnMnHCF111 양극 소재는 앞으로 차세대 AZIB의 양극 소재로 활용이 가능하다고 판단된다.

실 험

재료. Potassium hexacyanoferrate(III) ($K_3Fe(CN)_6$) 시약, zinc(Zn) foil(250 μm) 및 titanium(Ti) foil은 Alfa Aesar(미국)에서 구매하였다. Zinc sulfate heptahydrate($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 및 manganese sulfate monohydrate($MnSO_4 \cdot H_2O$) 시약은 Sigma-Aldrich(미국)에서 구매하였다. GF/C 분리막은 Whatman™(영국)에서 구매하였다. 2032-coin cell을 제작하기 위한 부품들은 Wellcos Corporation(한국)에서 구입하였다.

ZnMnHCF111 합성. ZnMnHCF111 및 MnHCF 소재는 공침법을 통해 합성되었다. ZnMnHCF111의 경우 1.73 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.01 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ 및 1.28 g $K_3Fe(CN)_6$ (1:1:1의 몰 비율)를 초순수 50 mL에 동시에 넣고 60도의 온도에서 30분 동안 교반을 한 후에 상온에서 1시간 동안 방치해서 침전물을 얻는다. 만들어진 ZnMnHCF111을 정제하기 위해 감압 증류법과 원심분리기(3000 rpm에서 5분씩 5번 진행)를 통해 불순물들을 제거해 준 후에 70도 오븐에서 24시간 건조한다. MnHCF는 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 과 $K_3Fe(CN)_6$ 을 2:1의 비율로 위와 같은 방법으로 제조하였다.

전극 제작 및 Coin-Cell 조립. 전기화학을 측정하기 위해 2032-coin cell을 대기중에 제작하여 측정하였다. 음극은 Zn foil을 활용했고 전해질은 2M $ZnSO_4$ 과 0.2M $MnSO_4$ 수용액을 1:1의 부피 비로 섞어서 사용했으며 분리막은 GF/C를 사용하였다. 전극을 제조하기 위해 활물질과 바인더와 전도체를 7:1:2의 중량비로 제조하였으며, 바인더는 폴리 플루오르화 비닐리덴(polyvinylidene fluoride, KF1100)을 용매 NMP에 10 중량%로 분산하여 사용했으며 전도체는 super P를 활용했다. 전류 집전체는 Ti foil을 사용했으며, 전극 활물질의 로딩량은 4 mg/cm²으로 사용했다.

소재 구조 분석. 합성된 소재의 결정성을 분석하기 위해 X-ray 회절(XRD) 분석법을 활용했고, 장비는 Bruker 회사의 D8 ADVANCE를 사용했다. 합성된 소재의 작용기를 확인하기 위해 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)을 활용했으며, 장비는 PerkinElmer 제품을 사용하였다. 소재의 구조와 크기를 확인하기 위해서 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM) 측정 방법으로 TESCAN 회사의 장비를 활용했다.

전기화학 측정. 제작된 2032-coin cell을 통해 순환전류주사법(cyclic voltammetry, CV), 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)와 충 방전 수

명 특성(galvanostatic charge-discharge, GCD)을 진행하였다. CV와 EIS 분석은 경우 VMP-3e multichannel potentiostat (Bio-logic science instrument, USA)을 통해 측정하였다. CV의 경우 측정 범위는 0.2 V에서 2.0 V로 스캔 속도는 1 mV/s로 진행하였고 EIS의 경우 100 kHz~100 mHz 범위에서 10 mV의 전위 진폭으로 측정하였다. GCD의 경우 CV의 작동 전압을 참고하여 0.8 V-2.0 V까지 측정하였다.

결과 및 토론

프러시안 화합물에서 유도된 PBA의 구조는 주로 $A_xFe[Fe(CN)_6]$ (A=알칼리 금속)의 구조로 구성되어 있다. 일반적으로 면 중심 입방체 구조를 갖고 있으며 -CN- 배위자에 결합된 금속 이온에 따라 물리적 화학적 특성이 결정된다. 공침법을 활용해서 PBA를 합성할 때 콜로이드 형태의 용해성(soluble)을 갖는 구조에서 Fe 자리가 다른 전이 금속으로 대체되면 침전이 일어나게 된다.²² 기존 수계 양극체에 사용되는 PBA의 경우에 Mn, Co, Cu, Zn 등 전이 금속이 활용되었다.²³ AZIB에서 PBA 양극 소재에 아연 이온이 저장되는 메커니즘은 Fe가 다른 알칼리 금속으로 치환된 구조에서 아연 이온의 삽입과 이탈이 반복적으로 발생하는 원리이다. 방전 중에 삽입이 되었던 곳이 아닌 곳에서 이온의 이탈이 발생하면서 구조적인 불안정성에 기인하여 수명이 감소하게 된다.^{24,25} 따라서, 안정적인 구조를 갖는 것은 틈새 공간에서 발생하는 이온의 이탈로 인한 구조붕괴를 막기에 매우 중요하다. 본 연구에서 활용한 다중 이온 공침법으로 제작한 PBA의 구조 분석을 하기 위해 Mn이온을 단독으로 사용하였을 때와 Zn와 Mn 이온을 사용했을 때 결정성을 분석하기 위해 XRD를 활용하여 분석했으며 이에 따른 결과를 Figure 1에 나타내었다.

XRD 결과를 통해 다중 이온 공침법을 활용해서 제작한 ZnMnHCF111의 구조를 MnHCF와 비교해 보면, PBA가 갖는

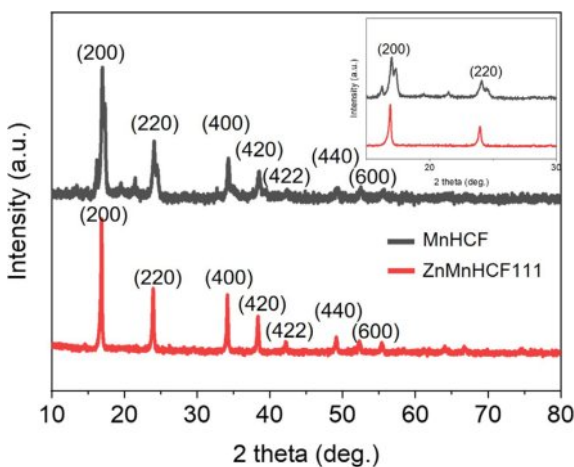


Figure 1. XRD data of ZnMnHCF111 and MnHCF.

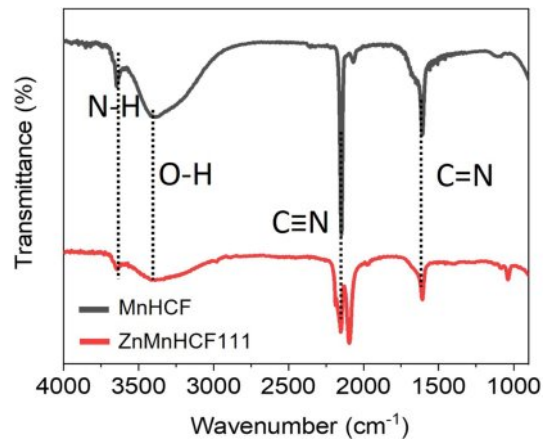


Figure 2. FTIR spectra of ZnMnHCF111 and MnHCF.

주된 결정 면인 (200), (220), (400), (420), (422), (440)과 (600)이 $2\theta=16.8^\circ, 24.0^\circ, 34.2^\circ, 38.3^\circ, 42.3^\circ, 49.1^\circ$ 와 52.3° 에서 관찰되었다. 하지만, 그래프 안에 확대된 부분을 보면, MnHCF가 ZnMnHCF111에 비해 쪼개진 피크가 많고 피크의 넓이가 넓은 것으로 볼 때 결정성이 낮은 것을 알 수 있었다. 이로 인해, 구조적인 관점에서 다중 이온 공침법을 통해 합성한 PBA가 더 결정성이 높은 것으로 판단된다.

합성된 PBA의 유기 배위자도 확인하기 위해 적외선 분광법(FTIR)을 활용했다. Figure 2의 FTIR 데이터를 확인해 보면 N-H($3650-3750\text{ cm}^{-1}$), O-H($3200-3400\text{ cm}^{-1}$), C≡N($2100-2250\text{ cm}^{-1}$)와 C=N($1550-1650\text{ cm}^{-1}$) 같은 파수에서 발생한 피크들을 확인해 볼 때, 다중 공침법을 활용한 ZnMnHCF111과 MnHCF 모두 -CN- 배위자에 결합된 PBA가 합성된 것을 알 수 있고 두 가지 물질의 화학적인 조성은 같은 것을 알 수 있다. 하지만, 작용기들을 나타내는 각 피크들의 비율이 다른 것을 확인할 수 있다. ZnMnHCF111의 경우 $2100-2200\text{ cm}^{-1}$ 에서 발생한 C≡N 피크가 MnHCF에 비해 쪼개진 피크의 비율이 비슷한 것으로 볼 때 전이 금속 이온이 다중 이온 공침법을 통해 프러시안 화합물 내부에 조금 더 균일하게 반응한 것을 간접적으로 알 수 있고, 이런 결과는 XRD를 통해 발견한 MnHCF의 낮은 결정성과 깊은 연관이 있는 것을 알 수 있다.

합성된 ZnMnHCF111의 화학적인 구조 분석 외에 크기와 균일성을 확인해 보기 위해 전자주사현미경(SEM) 방법으로 촬영을 진행하였다. Figure 3를 확인해 보면, 200-400 nm 크기의 PBA가 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있었다.

합성된 MnHCF와 ZnMnHCF111의 전기화학적 반응과 안정성을 보기 위해 순환주사전류법(CV)를 측정하였다. 합성된 프러시안 화합물의 Figure 4에서 측정된 CV 결과를 보면 초기에 아연 이온의 삽입으로 인한 구조 변화로 인해 첫번째와 두번째 거동이 다르게 나타나고, 두번째 순환 전류가 흐를 때

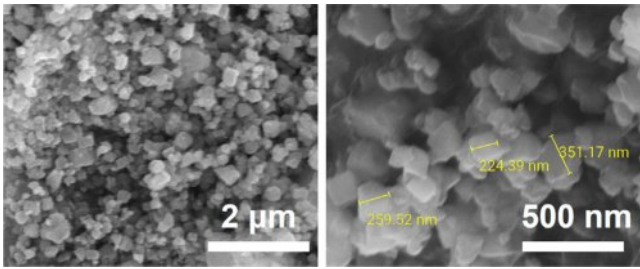


Figure 3. SEM images of ZnMnHCF111.

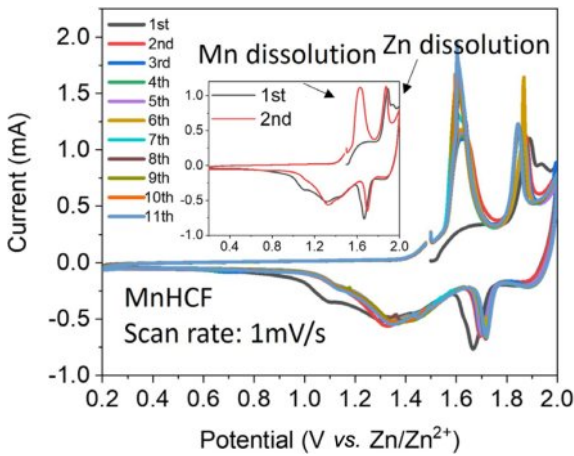


Figure 4. CV curves of MnHCF at 1 mV/s from 0.2 V to 2.0 V.

부터 안정적으로 프러시안 화합물의 산화 및 환원 반응이 발생하는 것을 알 수 있다.²⁶ Figure 4의 MnHCF의 경우 1 mV/s의 스캔 속도로 0.2 V에서 2.0 V 범위에서 2 종류의 산화 및 환원 반응과 연관된 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 1.2 V 부근의 환원 피크의 경우 피크의 개형이 일정하지 않은 것으로 보아 아연 이온이 삽입되는 환원 반응이 발생할 때 ($Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$)가 매우 불안한 전기화학적 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

상세하게 살펴보면, Figure 5의 1.6 V와 1.85 V에서 두 개의 산화 피크를 확인할 수 있는데, 산화 안정성을 확인해 볼 때, 6번째의 순환 전류가 인가되었을 때 피크가 발생하는 전압이 첫 번째 망간에 의한 산화 반응($Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$)의 변화가 발생한 것을 알 수 있고, 피크의 개형이 일정치 못하므로 보아 반응이 안정적으로 흐르지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 1.85 V 부근에서 발생하던 피크가 6번째 전압을 인가할 때 갑작스럽게 많은 전류가 발생했으며, 그 이후에는 피크가 발생하는 전압이 변화한 것을 확인했으며, 이를 토대로 전기화학적으로 반응하는 구조가 변한 것을 확인할 수 있었다.

ZnMnHCF111 전극의 경우에는 Figure 6에서 보는 것처럼 MnHCF 전극과 초기의 반응에서는 두 가지의 산화 피크가

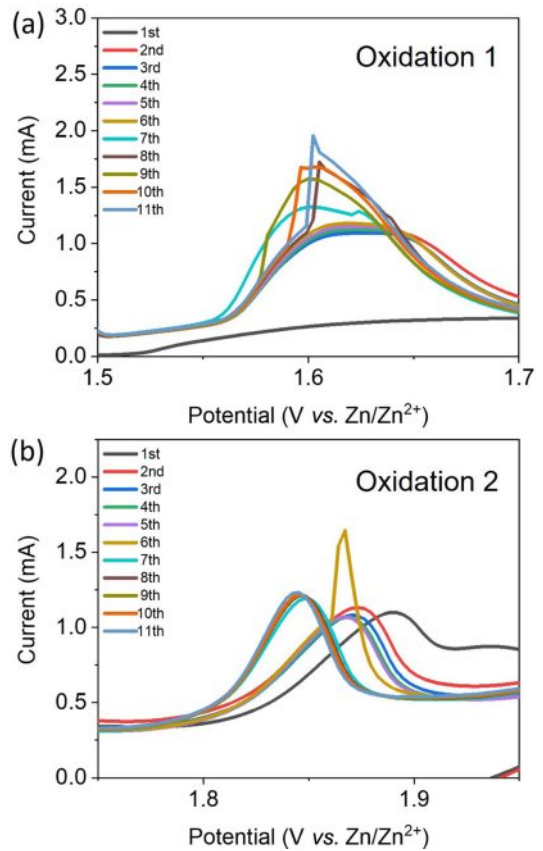


Figure 5. Repetitive oxidation reaction in CV curves of MnHCF electrode at (a) 1.75 V; (b) 1.95 V with 1 mV/s from 1.75 V to 1.95 V.

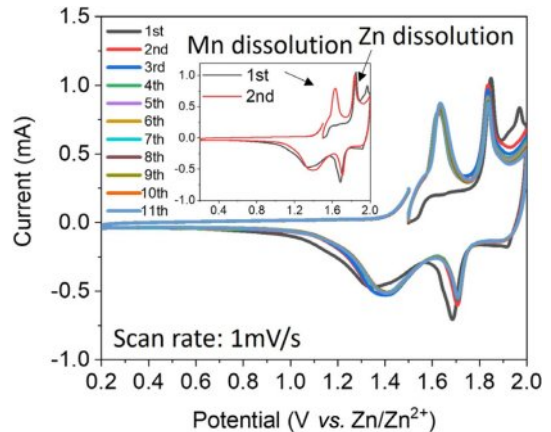


Figure 6. CV curves of ZnMnHCF111 at 1 mV/s from 0.2 V to 2.0 V.

1.6 V와 1.85 V에서 반응하는 것을 알 수 있고, 부반응 없이 명백한 환원 피크가 1.38 V와 1.7 V에서 발생한 것을 확인했다.

또한, Figure 7에서 보이는 바와 같이 망간과 아연 이온들의 산화 반응을 통해 이탈이 일어나는 전압 범위에서 반응들을 자세하게 관찰했을 때 반복적인 순환 전류가 인가되었을 때

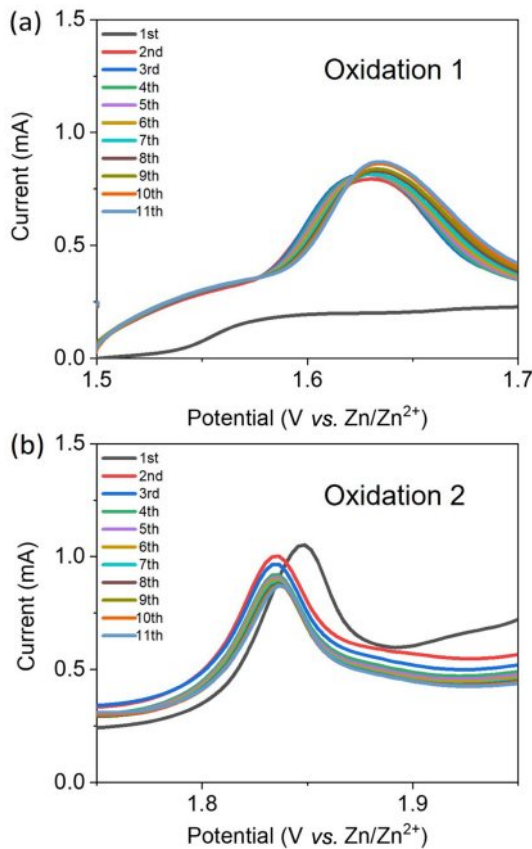


Figure 7. Repetitive oxidation reaction in CV curves of ZnMnHCF111 electrode at (a) 1.75 V; (b) 1.95 V with 1 mV/s from 1.75 V to 1.95 V.

피크의 모양이나 강도가 거의 변화가 없는 것으로 볼 때, 기존의 단일 이온을 활용한 공침법으로 합성된 MnHCF보다 다중 이온 방식으로 합성된 ZnMnHCF 111의 전기화학적으로 안정한 것을 알 수 있다. ZnMnHCF111의 전기화학 안정성 실험에 대한 결과는 위에 구조 분석에서 확인했던 것에 대입해 볼 때 본 논문에서 설계한 PBA의 구조가 결정성과 입자의 균일성은 전기화학 안정성과 직접적인 연관이 있는 것으로 판단된다.

전기화학적으로 안정한 ZnMnHCF111 전극에 대한 배터리 특성을 확인하기 위해 coin-cell로 제작하여 초기 충전-방전 실험을 진행하였다. 전극 활물질의 용량은 $\sim 3 \text{ mg/cm}^2$ 로 맞추고 셀 특성을 측정하였고, 1 A/g의 전류밀도로 초기 3번의 충전-방전을 측정하였다. Figure 8을 보면, 다중이온 공침법을 통해 합성된 ZnMnHCF111을 활용한 완전 셀이 MnHCF 전극을 활용한 완전 셀보다 쿨롱 효율이 95.4%로 94.4%인 MnHCF 셀보다 약간 높을 뿐만 아니라, 용량이 ZnMnHCF111은 1 A/g의 전류 밀도에서 425 mAh/g으로 298 mAh/g의 MnHCF 전극 용량보다 약 30% 이상 향상된 매우 높은 용량을 보여준 것을 알 수 있었다.

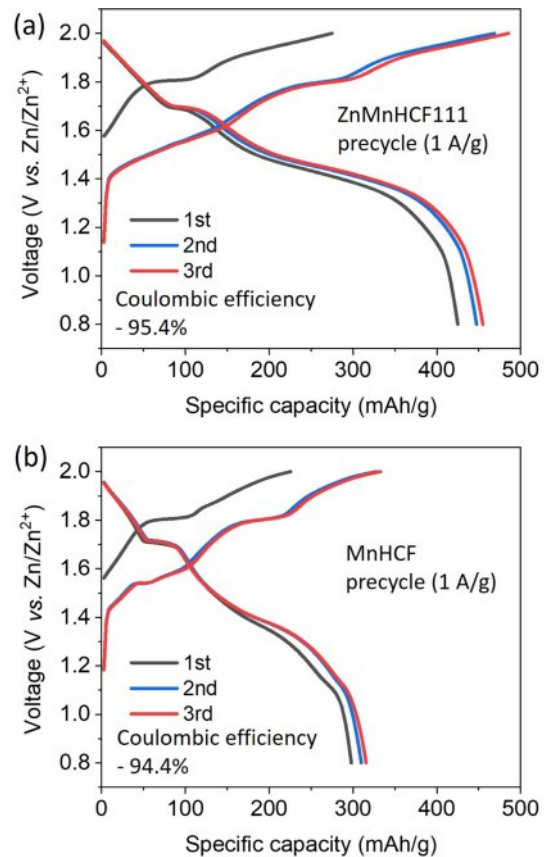


Figure 8. Voltage profile of (a) ZnMnHCF111; (b) MnHCF at 1 A/g of current density.

배터리의 수명 특성을 측정하기 위해 각 $\sim 3 \text{ mg/cm}^2$ 활물질이 로딩된 ZnMnHCF111과 MnHCF 전극을 활용한 완전 셀을 1 A/g과 5 A/g의 전류밀도로 각각 측정하였다. 먼저, 수명 특성 곡선의 개형을 보면 CV 결과에서 나타난 것처럼 초기 활성화 과정을 통해 초반에 두 가지의 퍼시안 화합물의 용량이 증가하는 것을 알 수 있다.²⁶ Figure 9의 수명 특성 결과를 보면 구조적으로 결정성이 높고 전기화학적으로 안정한 ZnMnHCF111 전극을 활용한 완전 셀의 경우 1 A/g의 전류밀도와 이보다 5배가 높은 5 A/g의 전류밀도에서 측정했을 때 MnHCF보다 용량도 더 높고 수명특성도 훨씬 우수한 것을 알 수 있었다. 이를 토대로, 구조적으로 결정성이 높은 PBA 구조가 전기화학적으로 안정하고 배터리의 수명특성에도 좋은 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 수명특성 전후로 결정성이 높은 ZnMnHCF111 기반의 PBA 양극제가 어떤 저항을 갖고 있는지 EIS 방법을 통해 측정하였다. Figure 10(a)을 확인해 보면, ZnMnHCF111 전극이 MnHCF 전극보다 초기에 전하 전달 저항이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 각기 다른 결정성을 갖는 구조에서 오는 차이를 짐작해 볼 수 있다. 이를 증명하기 위해, 10

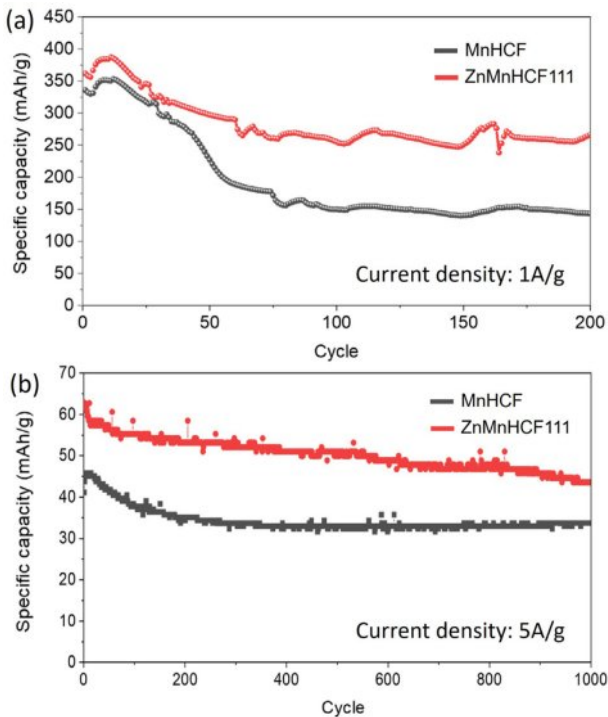


Figure 9. Cycling performance of ZnMnHCF111 and MnHCF at (a) 1 A/g; (b) 5 A/g of current density.

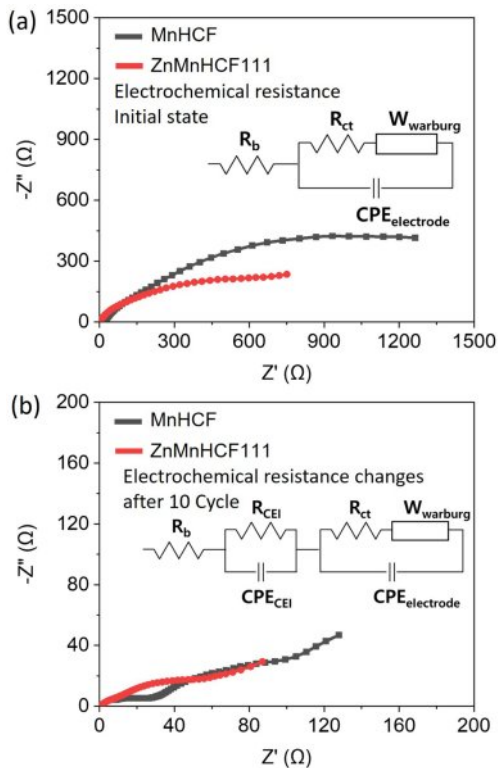


Figure 10. EIS data of MnHCF and ZnMnHCF electrode: (a) at an initial state; (b) at the state after 10 charge-discharge cycles.

번의 충전-방전을 진행한 후에 측정된 EIS를 통해 확인할 수 있었다. 양극의 경우 초기에 전극에 이온의 삽입과 이탈로 인한 충전 및 방전이 진행될 때 양극 표면에 양극 전해질 계면(cathode electrolyte interphase, CEI) 층이 발생하게 된다. 이런 현상은 Figure 10(b)에서 볼 수 있듯이 초기 EIS 측정 결과보다 반원이 하나 더 생기는 것을 확인할 수 있는데, MnHCF의 경우 이 CEI 층에 의한 저항이 ZnMnHCF111보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이런 결과는 구조적으로 결정성이 높고 균일하게 합성된 PBA 양극제가 전기화학적으로 안정하고 용량도 높으며 전극 표면에 좀 더 낮은 전하 전달 저항을 갖는 CEI 층이 형성되는 것에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

결론

본 논문은 AZIB에 활용될 수 있는 PBA 기반의 양극제를 다중 이온 공침법을 통해 기존의 MnHCF 계열에 PBA 구조를 Zn와 Mn 이온들의 높은 비율로 제작된 ZnMnHCF111의 구조적 특징 및 이에 따른 전기화학 특성을 분석한 논문이다. XRD와 FTIR구조 분석을 통해 기존에 많이 보고된 Mn 기반의 PBA 구조에 비해 이 연구에서 설계한 다중 이온 공침법을 통해 합성한 ZnMnHCF111기반의 PBA구조가 조금 더 결정성이 높고 균일한 구조를 갖는 것을 확인했다. 이런 구조적인 특징들로 인해 반복적인 충전-방전에도 안정적으로 산화환원 반응이 진행되는 것을 확인하였다. 또한, ZnMnHCF111은 1 A/g의 전류 밀도에서 425 mAh/g의 용량을 달성하였으며, 이는 같은 방식으로 만들었지만 Mn 단일 이온만 사용한 MnHCF의 298 mAh/g의 용량보다 30% 향상된 것을 확인할 수 있었고, 5 A/g의 높은 전류 밀도에서도 1000번의 충전-방전 수명을 보여줬다. 이 연구는 기존 PBA를 활용한 AZIB의 양극 연구에서 결정성과 입자의 균일성이 전기화학 특성에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있고, 다중 공침법을 활용한 PBA 양극제가 미래에 차세대 AZIB에서 좋은 양극의 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 2022학년도 충남대학교 4단계 BK21 대학원혁신사업 및 2022년 정부(방위사업청)의 재원으로 국방과학연구소의 지원을 받아 수행된 연구(UD2200016ID)입니다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Mauler, L.; Duffner, F.; Zeier, W. G.; Leker, J. Battery Cost Forecasting: A Review of Methods and Results with An Outlook

- to 2050, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 4712-4739.
2. Janek, J.; Zeier, W. G. Challenges in Speeding up Solid-state Battery Development. *Nat. Energy* **2023**, 8, 230-240.
 3. Lu, X.; Wang, Y.; Xu, X.; Yan, B.; Wu, T.; Lu, L. Polymer-Based Solid-State Electrolytes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries—Review. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13, 2301746.
 4. Yuan, S.; Lai, Q.; Duan, X.; Wang, Q. Carbon-based Materials as Anode Materials for Lithium-ion Batteries and Lithium-ion Capacitors: A Review. *J. Energy Storage* **2023**, 61, 106716.
 5. Li, J.; Fleetwood, J.; Hawley, W. B.; Kays, W. From Materials to Cell: State-of-the-art and Prospective Technologies for Lithium-ion Battery Electrode Processing. *Chem. Rev.* **2021**, 122, 903-956.
 6. Chombo, P. V.; Laoonual, Y. A Review of Safety Strategies of a Li-ion Battery. *J. Power Sources* **2020**, 478, 228649.
 7. Costa, C. M.; Barbosa, J. C.; Gonçalves, R.; Castro, H.; Del Campo, F. J.; Lanceros-Méndez, S. Recycling and Environmental Issues of Lithium-ion Batteries: Advances, Challenges and Opportunities. *Energy Storage Mater.* **2021**, 37, 433-465.
 8. Wang, Y. B.; Li, Q.; Hong, H.; Yang, S.; Zhang, R.; Wang, X. Q.; Jin, X.; Xiong, B.; Bai, S. C.; Zhi, C. Y. Lean-water Hydrogel Electrolyte for Zinc Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2023**, 14, 3890.
 9. Nie, C.; Wang, G.; Wang, D.; Wang, M.; Gao, X. Bai, Z.; Dou, S. Recent Progress on Zn Anodes for Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13, 2300606.
 10. Li, G.; Sun, L.; Zhang, S.; Zhang, C.; Jin, H.; Davey, K.; Guo, Z. Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2301291.
 11. Blanc, L. E.; Kundu, D.; Nazar, L. F. Scientific Challenges for the Implementation of Zn-ion Batteries. *Joule* **2020** 4, 771-799.
 12. Li, G.; Sun, L.; Zhang, S.; Zhang, C.; Jin, H.; Davey, K.; Guo, Z. Developing Cathode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Challenges and Practical Prospects. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2301291.
 13. Zeng, Y. X.; Lu, X. F.; Zhang, S. L.; Luan, D. Y.; Li, S.; Lou, X. W. Construction of Co-Mn Prussian Blue Analog Hollow Spheres for Efficient Aqueous Zn-ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 22189-22194.
 14. Li, Y. X.; Zhao, J. X.; Hu, Q.; Hao, T. W.; Cao, H.; Huang, X. M.; Liu, Y.; Zhang, Y. Y.; Lin, D. M.; Tang, Y. X.; Cai, Y. Q. Prussian Blue Analogs Cathodes for Aqueous Zinc Ion Batteries. *Mater. Today Energy.* **2022**, 29, 101095.
 15. Yimtrakarn, T.; Liao, Y. C.; Sanin, A.; Chen, J. L.; Chuang, Y. C.; Lerkkasemsan, N.; Kaveevivitchai, W. Mn-Fe Prussian Blue Analogue as Low-cost Robust Cathode for Non-aqueous Zn-ion Batteries. *Mater. Today Commun.* **2023**, 34, 105231.
 16. Zeng, Y.; Xu, J.; Wang, Y.; Li, S.; Luan, D.; Lou, X. W. Formation of CuMn Prussian Blue Analog Double-Shelled Nanoboxes Toward Long-Life Zn-ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212031.
 17. Reddy, B. P.; Prasad, P. R.; Mallikarjuna, K.; Sekhar, M. C.; Lee, Y. W.; Suh, Y.; Park, S. H. Mn-Co Prussian Blue Analogue Cubic Frames for Efficient Aqueous Zn ion Batteries. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2023**, 362, 112793.
 18. Chang, K.; Zhao, S.; Deng, W. Achieving Long-Cycle-Life Zinc-Ion Batteries Through a Zincophilic Prussian Blue Analogue Interphase. *Molecules.* **2024**, 29, 1501.
 19. Yang, Y.; Zhou, J.; Wang, L.; Jiao, Z.; Xiao, M.; Huang, Q. A.; Zhang, J. Prussian Blue and Its Analogues as Cathode Materials for Na-, K-, Mg-, Ca-, Zn-and Al-ion Batteries. *Nano Energy.* **2024**, 99, 107424.
 20. Yi, H.; Qin, R.; Ding, S.; Wang, Y.; Li, S.; Zhao, Q.; Pan, F. Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2006970.
 21. Ye, L.; Fu, H.; Cao, R.; Yang, J. Optimizing Mn in Prussian Blue Analogs with Double Redox Active Sites to Induce Boosted Zn²⁺ Storage. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, 664, 423-432.
 22. Li, W. J.; Han, C.; Cheng, G.; Chou, S. L.; Liu, H. K.; Dou, S. X. Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. *Small.* **2019**, 15, 1900470.
 23. Hurlbutt, K.; Wheeler, S.; Capone, I.; Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule.* **2018**, 2, 1950-1960.
 24. Park, H.; Lee, Y.; Ko, W.; Choi, M.; Ku, B.; Ahn, H.; Kim, J. Review on Cathode Materials for Sodium-and Potassium-Ion Batteries: Structural Design with Electrochemical Properties. *Batteries & Supercaps.* **2023**, 6, e202200486.
 25. Jia, X.; Liu, C.; Neale, Z. G.; Yang, J.; Cao, G. Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7795-7866.
 26. Yuanxia L.; Jingxin Z.; Qiang H.; Tianwei H.; Heng C.; Xiaomin H.; Yu L.; Yanyan Z.; Dunmin L.; Yuxin T.; Yongqing C.; Prussian Blue Analogs Cathodes for Aqueous Zinc Ion Batteries. *Mater. Today Energy.* **2022**, 29, 101095.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.