

해수 전지용 탄소계 촉매와 Hydrogel 촉매의 제조 및 이들의 전기화학적 특성 비교

김경호* · 나영수 · 이만성

동의과학대학교 화학공학과

(2018년 10월 16일 접수 : 2018년 10월 29일 수정 : 2018년 11월 5일 채택)

Preparation and Electrochemical Performances Comparison of Carbon and Hydrogel Electrocatalysts for Seawater Battery

Kyoungho Kim*, Young Soo Na, and Man Sung Lee

Department of Chemical Industry, Dong-Eui Institute of Technology (DIT), Republic of Korea

(Received October 16, 2018 : Revised October 29, 2018 : Accepted November 5, 2018)

초 록

새로운 전자 기기들이 등장함에 따라 시판되고 있는 리튬 이온 배터리 (lithium ion battery, LIB)는 다양한 문제에 직면해 있으며, 이와 관련하여 많은 해결 노력들이 시도되어 왔다. 차세대 이차 전지의 개발이라는 관점에서 LIB의 문제들을 해결하기 위해, 우리는 mesoporous carbon based on waste biomass (MCWB) 와 Polypyrrole (PPY) hydrogel과 같은 두 가지 종류의 촉매를 성공적으로 개발하였다. MCWB와 PPY hydrogel 촉매들은 전형적인 H3 타입 BET isotherm을 나타내었으며, 이는 micropore와 mseopore가 존재한다는 증거이다. 특히 PPY hydrogel을 기반으로 하는 해수 전지(seawater battery, SWB)의 경우, galvanostatic charge-discharge 시험에서 voltage efficiency성능은 MCWB를 적용한 battery보다 높았지만 Pt/C를 적용한 battery보다는 낮았다. 더욱 흥미롭게도, PPY hydrogel 기반의 SWB는 20 사이클 (480hrs) 동안 우수한 가역적인 충/방전 특성을 나타내었으며, voltage efficiency성능은 70.32%에서 77.35% 범위의 우수한 특성을 나타내었다. 상기 연구 결과는 차세대 이차 전지를 위한 비귀금속 촉매 개발에 기여하는 결과라고 사료된다.

Abstract : As emerging the new electric devices, the commercial lithium ion batteries have faced with various challenges. In this regard, many efforts to solve challenges have been tried. In order to solve the above problems in terms of development of a new secondary battery, we successfully demonstrated the two electrocatalysts, such as MCWB and PPY hydrogel, PPY hydrogel and MCWB showed typical H3-type BET isotherm, indicating that micro- and mesopores existed. Especially, in terms of voltage efficiency at the first cycle, PPY hydrogel was higher than that of MCWB, but lower than that of PtC. More interestingly, the PPY hydrogel based seawater battery exhibited charge-discharge reversibility during 20 cycles, and the voltage efficiencies ranged from 70.32 % to 77.35 % in cyclic performance test.

Keywords : Electrocatalyst, Next generation secondary batteries, Voltage efficiency, Activated carbon, Conducting Polymer

*E-mail: kkim@dit.ac.kr

1. 서 론

전기 자동차, 대용량 에너지 저장 장치 및 다양한 종류의 드론과 같은 새로운 전기 기기들이 등장함에 따라 현존하는 LIB는 저비용 구현, 안전성 확보, 긴 수명 특성 확보, 내구성 확보, 높은 에너지 밀도 확보 등 다양한 요구들에 직면해 있는 상황이다.¹⁻³⁾ 이와 관련하여 위의 요구들을 해결하기 위한 많은 노력들이 시도되었다.⁴⁻¹¹⁾ 특히, Advanced LIB의 개발, 차세대 이차 전지의 개발 그리고 새로운 에너지 변환 장치에 대한 개발 등이 주목할 만하다. 첫 번째로, Advanced LIB 개발의 경우, Li 및 Mn riched spinel구조 양극재^{4,5)} 개발과 LiMPO₄ olivine 구조 음극재⁶⁾ 개발, 그리고 다양한 형태의 탄소와 합금 (Nitride and Silicon) composite⁷⁾ 을 개발하는 등 새로운 전극 재료를 개발하고자 하는 노력들이 다수 시도되고 있다. Zhang⁵⁾ 등은 높은 에너지 밀도를 갖는 LIB용 양극 재료를 설계하기 위해 Spinel Li₄Mn₅O₁₂ 코팅에 성공하였다. 그들은 spinel Li₄Mn₅O₁₂ 코팅으로 oxygen framework의 불안정성과 산소 관련 공정에서 표면으로부터의 lattice 산소의 이탈을 방지할 것으로 기대했다. 결과적으로, 이들은 산소 방출을 막음으로써 촉매 부반응 및 상 전환이 명백히 억제되었음을 확인하였다. 상기 결과로부터, Spinel Li₄Mn₅O₁₂ 코팅 기반 LIB는 양호한 capacity retention (83.1 %, 0.2 C에서 300 사이클 후) 과 우수한 전압 안정성 등의 높은 전기 화학적 성능을 나타냈다. 또한, Kim⁶⁾ 등은 sol-gel 법으로 음극 활물질에 olivine 구조 화합물 (LiMPO₄, M = Fe, Mn, Co)을 제조하였으며, 3가지 복합체의 구조적 특성과 전기 화학적 특성을 비교하였다. 특히, 이들은 3가지 olivine 화합물들이 동일한 orthorhombic olivine 구조와 다른 전이 금속의 치환으로 인한 local geometric changes를 갖는다는 것을 확인하였으며, LiMnPO₄에서 PO₄ tetrahedra distortion이 발생하는 것을 관찰하였다. 마지막으로 전기 화학적 성능 측면에서, LiFePO₄는 우수한 전기 화학적 성질을 나타내지만, LiCoPO₄는 낮은 가역 용량 특성과 불안정한 cycle 특성을 나타냄을 확인하여 보고 하였다.

두 번째로, 차세대 이차 전지를 개발하는 연구들은 Lithium-air battery (LAB),⁸⁻¹⁰⁾ Sodium-air battery (NAB),¹¹⁻¹³⁾ Seawater battery (SWB)¹⁴⁻¹⁶⁾를 개발하려는 시도들이다. 일반적으로 LAB와 NAB는 non-aqueous type, aqueous type, hybrid type 및 all solid-state type 등, 사용된 전해질에 따라 4 가지 종류로 구분할 수 있다. Kim⁸⁾ 등은 다공성 촉매와 hybrid type LAB를 제조하였는데, 이들의

mesoporous carbon (MPC) 촉매는 넓은 비표면적 (538.4 m² g⁻¹) 을 가지며 vulcan 카본 블랙 촉매와 비교하여 우수한 촉매 활성을 보였다. 특히, MPC 기반 hybrid LAB는 vulcan 기반 hybrid LAB에 비해 우수한 voltage efficiency를 나타내었으며 20 cycle(480 시간) 동안 안정된 사이클 성능을 나타내었다. 또한, Joo¹¹⁾ 등은 Pt/C 및 Ir/C보다 촉매 활성이 높고 정전류 충전/방전 성능이 우수한 Fe 도핑 graphite nanoshell mesoporous carbon (GNS/MC) 촉매를 성공적으로 디자인하고 제조하였다. 또한 GNS/MC 기반 hybrid NAB는 10 사이클 동안 안정된 사이클링 성능을 나타내었다. 마지막으로 SWB의 경우, 지구상에 가장 풍부한 물질 중에 하나인 해수를 전극 물질로 사용하여 친환경적이고 경제적인 차세대 이차 전지일 뿐만 아니라, hybrid NAB와 유사한 구조 및 작동 메커니즘을 가지고 있어 개발에 많은 이점이 있다. Kim¹⁴⁾ 등은 최초로 SWB를 개발하고 보고하였는데, 이러한 SWB는 음극부와 양극부, 그리고 Na Super Ionic CONductor (NASICON)이라고 불리는 세라믹 고체 전해질 막으로 구성되어 있다. 특히, 이러한 고체 전해질은 전지 내부에서 사용되는 인화성 액체 유기 전해질을 대체할 수 있어, 전지의 화재 및 폭발 등으로 발생하는 안전 문제를 극복할 수 있으며, 그와 더불어, 5V 이상의 넓은 전기화학적 전압 범위와 전지의 크기 및 형상을 자유자재로 조절할 수 있다는 장점 등으로 인해 큰 관심을 불러일으키고 있다.¹⁷⁾ 음극부에는 음극 재료 및 유기 전해질로 구성되어 있으며, 음극 재료로는 나트륨 금속 또는 경질 탄소를 사용한다. 또한, 양극부에는 카본 펠트에 코팅된 촉매와 해수로 구성되어 있다. NASICON은 양극부와 음극부의 전해액들이 혼합되지 않도록 하는 역할을 하면서, 나트륨 이온만 이동시키는 중요한 역할을 한다. 특히, SWB에 적용되는 촉매는 SWB의 전기 화학적 성능을 좌지우지하기 때문에 SWB에서 중추적인 역할을 한다. 이러한 촉매는 크게 5종류로 나눌 수 있다. (i) Pt, Ag 등의 귀금속 촉매 및 귀금속 산화물 촉매, (ii) Co, Ni 등을 Spinel 구조를 가지는 Mn 등과 혼합한 혼합 촉매, (iii) Metal sulfide, nitride, 그리고 carbides, (iv) 다공성 탄소계 촉매, 그리고 (v) 상기 거론된 물질들과 전도성 고분자를 혼합한 촉매 등이 그것이다.¹⁸⁻²⁰⁾ 이 중 다공성 탄소계 촉매는 매조 기공의 다양한 전기화학적 응용 가능성에 의해 많은 주목을 받고 있다.¹⁹⁾ 예를 들어 정렬된 매조 기공 구조 (ordered mesoporous structure, OMC) 를 가지는 촉매의 경우, 지지 촉매로 각광을 받고 있는데, 이는 OMC 상에 부착된 귀금속 촉매의 활용성 측면과 반응물들의 효과적인 이동과 확산에 유리한 구조라는 측

면에서 많은 장점을 가지고 있다.¹⁹⁾ 이로 인해, 많은 탄소계 촉매들은 OMC 구조를 가지게 설계되고 있으며, 상기 언급한 Joo¹¹⁾ 등이 개발한 GNS/MC의 경우, Pt/C와 Ir/C 촉매를 능가하는 우수한 촉매 특성 및 전기화학적 특성을 보였다. 또한, 전도성 고분자 역시 지지 촉매로 각광을 받고 있으며, 특히, PPY는 우수한 전도도 및 합성의 편리함에 의해 연료 전지 등의 지지 촉매로 사용되어 왔다.²⁰⁾ 하지만, SWB의 연구 단계가 아직 초기 단계이기 때문에 SWB의 상업화를 위해 다양한 연구가 필요하다. 이에 본 연구에서는 SWB의 voltage efficiency와 cycle 성능을 향상시키기 위해 MCWB 와 PPY hydrogel 2 가지 촉매를 성공적으로 제조하였고 이들을 적용한 SWB의 성능을 비교하였다. 우리는 촉매의 morphology 특성을 비교하기 위해 SEM 및 TEM 분석을 실시하였으며, 촉매의 기공의 형태 등을 비교하기 위해 BET 분석을 수행하였다. 또한 촉매의 전기 화학적 특성을 비교하기 위해 정전류 충전/방전 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. MCWB의 제조

MCWB는 이전에 보고하였던 제조 방법⁸⁾을 통해 제조되었다. 오렌지 껍질, 자몽 껍질, 귤 껍질과 같이 버려진 바이오 매스를 씻어서 작은 조각으로 자른다. 그리고 12 시간 동안 110°C에서 건조시켰다. 기공을 만들기 위해, 그들은 porogen인 KOH와 혼합되었고, 24 시간 동안 130°C에서 hydrothermal treatment를 수행하였다. 여기서, 폐기물 바이오 매스와 porogen의 중량비는 1 : 1이었다. 처리된 폐기물 바이오 매스를 110°C에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 건조 및 처리된 폐기물 바이오 매스를 Ar 가스 분위기에서 3시간 동안 800°C (5°C min⁻¹)에서 탄화시켰다. 열처리된 폐기물 바이오 매스를 미세 분말로 분쇄하고 HCl과 혼합하여 중화시키고 증류수를 사용하여 여러 번 세척 하였다.

2.2. PPY hydrogel 의 합성

PPY hydrogel은 문헌²¹⁾의 제작 절차를 사용하여 합성되었다. ammonium persulfate (98%, Sigma Aldrich) 3.26 g을 증류수 6.0 mL에 용해시키고 용액 A로 표시 하였다. pyrrole monomer (99%, Sigma Aldrich) 1.0 mL와 phytic acid 2.19 mL (물 50 중량 %, Sigma Aldrich) 를 6.0 mL의 isopropyl alcohol에 용해시키고 용액 B로 표시하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 0°C에서 혼합하여 반응이 천천히 진행되도록 하였으며, 두 용액을 혼합한 후 진한 파란색

PPY hydrogel 파우더를 얻을 수 있었다.

2.3. 촉매 전극의 제조

촉매 전극은 이전에 보고한 제조 방법⁸⁾을 통해 제조되었다. 먼저, N-methyl-2-pyrrolidone (Sigma-Aldrich) 과 촉매 분말 (Pt/C (20 wt % Pt, Alfa Aesar), MCWB 및 PPY hydrogel), Super P 및 polyvinylidene fluoride (Sigma-Aldrich) 를 몰탈에 넣고, 30 분 동안 혼합하여 촉매 슬러리 용액을 제조하였다. Carbon felt (Fuel Cell Store)를 촉매 슬러리 용액에 침지시켜 코팅하였으며, 이들 촉매 전극 면적은 4.0 cm²이고 촉매 전극의 중량은 약 2.5 mg cm⁻² 이었다.

2.4. 활물질의 물성 분석

Pt/C, MCWB 및 PPY hydrogel의 morphology는 10 kV에서 전계 방출 주사 전자 현미경 (SEM) (FE-SEM, Hitachi, Tokyo, Japan, S-4800)에 의해 관찰되었다. 투과 전자 현미경 (TEM) 분석은 JEOL JEM 2100 고분해능 투과 전자 현미경 (200 kV)을 사용하여 수행되었다. 비표면적, 전체 기공 용적 및 기공 직경은 Micromeritics ASAP 2020 nitrogen adsorption apparatus 로 질소 (N₂) 흡착에 의해 분석하였다. N₂ 흡착 측정 전에 샘플을 120°C에서 12 시간 동안 탈기시켰다. 이 시험의 모든 샘플은 증류수로 헹구고 진공 오븐에서 건조하여 준비했습니다.

2.5. 활물질의 전기화학적 시험

SWB 시험 키트, 코인 셀 및 해수를 4 to 1 Energy Company, Ltd 에서 구입하여 전기 화학적 테스트를 수행하였다. 코인 셀을 SWB 테스트 키트에 조립하고 해수에 담갔다. 조립된 SWB 테스트 키트를 테스트 스테이션 (WBCS 3000L 배터리 테스터 WonAtech)에 연결하여, 정전류 충전-방전 시험을 20 사이클 동안 원하는 전류 속도로 수행되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. Pt/C의 물성 및 전기화학적 성능

Pt/C는 산소 환원 반응 (ORR)을 위한 촉매로서 널리 사용되는 물질이다. 따라서, Pt/C 촉매를 사용하여 SWB의 초기 성능을 확인하였다. Fig. 1 (a)는 서론 부분에서 언급한 음극 재료인 나트륨 금속, 촉매층 그리고 고체 전해질 막인 NASICON과 같은 주요 3 가지 구성 요소로 구성된 SWB의 개략도이다. 충전과정에서 Na⁺ 이온들은 해수 내에 해리되어 있는 NaCl로부터 생성되며, 양극부분에서 음극부분으로 NASICON

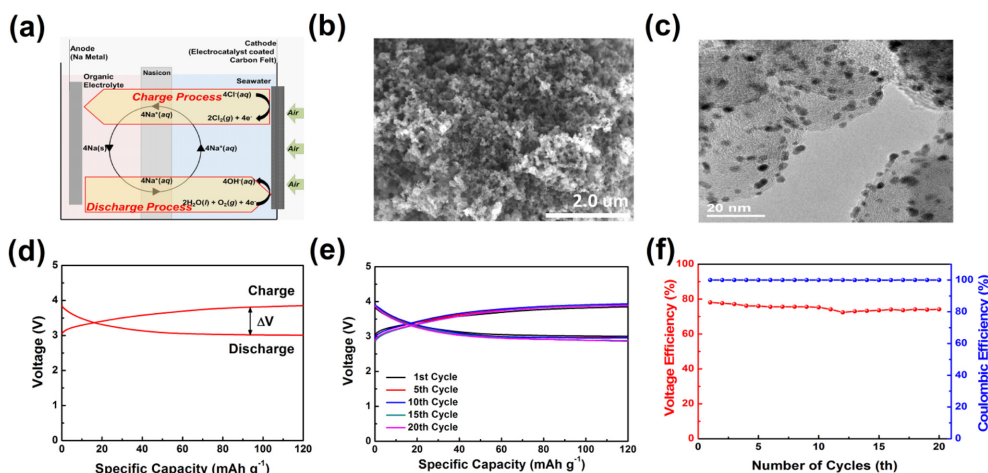
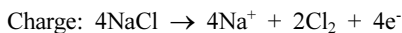


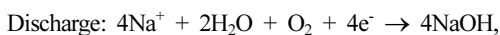
Fig. 1. Material and electrochemical analyses of the Pt/C; (a) Schematic illustration of the seawater battery, (b) SEM image, (c) TEM image, (d) galvanostatic charge discharge voltage profiles, (e) cycle performances during 20 cycles, and (f) Voltage efficiencies and Coulombic efficiencies during 20 cycles.

을 통해 이동한다. 또한, 동시에 Cl₂ 가스가 발생된다. 방전과정에서는 Na⁺ 이온들이 음극 부분에서 NASICON을 통해 해수가 있는 양극 부분으로 다시 되돌아 가며, 이 때, 해수에 녹아있는 산소들이 환원된다. 그 결과, NaOH가 생성된다.¹⁶⁾

전체 충전 및 방전 반응은 다음과 같다.



$$E = 4.07 \text{ V vs. Na}$$



$$E = 3.11 \text{ V vs. Na}$$

Pt/C의 morphology 분석을 위해 SEM 분석과 TEM 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1 (b)와 (c)에 나타내었다. SEM 이미지 (Fig. 1 (b))에서 직경이 50 nm에서 100 nm 범위 인 모래와 같은 작은 입자가 무수히 많이 있음을 확인하였다. TEM 이미지에서 미세 기공이 많은 탄소 입자에 약 2~3 nm 크기의 Pt 입자(흑색점)가 결합되어 있음을 관찰하였다. 일반적으로 이러한 탄소 입자는 Vulcan 카본 블랙으로 알려져 있다.²²⁾

Pt/C의 전기화학적 분석을 위해, 정전류 충전-방전 시험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1 (d), (e) 및 (f)에 나타내었다. Fig. 1 (d)에 도시된 바와 같이, 20 mA g⁻¹의 전류로 수행된 초기 충전-방전 프로파일은 안정적이었으며, 가역적으로 충전 및 방전되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 120 mAh g⁻¹의 특정한 용량에서 충전 및 방전 전압은 각각 3.85 V 및 3.01 V

였다. Fig. 1 (d)에서 ΔV는 0.84 V였으며, 상기 ΔV는 충전 전압 값과 방전 전압 값의 차로부터 계산되고 voltage gap이라고 칭한다. 이와 관련하여 방전 전압 값과 충전 전압 값의 비를 의미하는 voltage efficiency를 계산하였으며 그 값은 78.08%였다. Fig. 1 (e)는 20 mA g⁻¹의 전류에서 20 사이클 동안 사이클 성능 검사를 한 결과를 보여주었으며, 충전 및 방전 전압 프로파일 측면에서 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 특히, Pt/C 기반 SWB의 쿨롱 효율 값은 99.8% ~ 99.9%로 유지되었고 voltage efficiency 값은 20 사이클 동안 72.28% ~ 78.08% 범위였다 (Fig. 1 (f)). 이러한 결과는 Pt/C가 ORR 및 산소 발생 반응 (OER)에 대한 우수한 전기 촉매 활성을 갖는다는 것을 나타내는 결과로 사료된다.

3.2. MCWB의 물성 및 전기화학적 성능

상기 측정 결과들로부터 Pt/C는 우수한 촉매임을 확인하였지만, 고가의 재료비 문제 또한 잘 알려져있다. 이와 관련하여, 탄소 촉매는 저렴한 비용, 넓은 비표면적 및 높은 전도성으로 인해 많이 연구 되어 왔다. 우리는 폐기물 바이오 매스를 기반으로 한 다공성 탄소 촉매를 성공적으로 설계하고 제조하였다. Fig. 2 (a)는 MCWB의 SEM 이미지이며, 약 1~2 μm의 크기의 MCWB 입자를 관찰할 수 있었다. MCWB의 표면적 및 기공 분포를 확인하기 위해 Fig. 2 (b)와 (c)에 나와 있는 것처럼 N₂ 흡착/탈착 방법으로 BET 분석을 수행하였다. 일반적으로 BET isotherm 프로파일은 입자와 기공의 형태학적 구조에 따라 H1, H2,

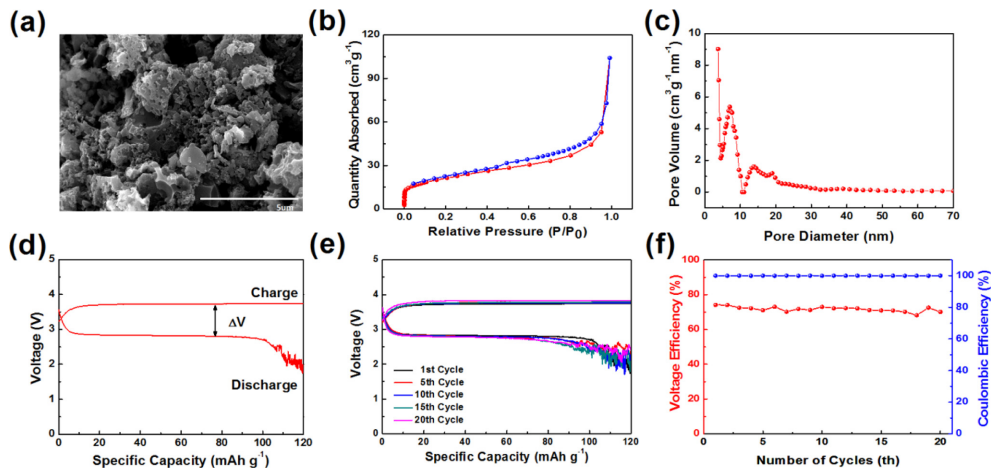


Fig. 2. Material and electrochemical analyses of the MCWB; (a) SEM image, (b) BET isotherm profiles, (c) pore distributions, (d) galvanostatic charge discharge voltage profiles, (e) cycle performances during 20 cycles, and (f) Voltage efficiencies and Coulombic efficiencies during 20 cycles.

H3, H4와 같은 4 가지 유형으로 나뉘어진다.²³⁾ MCWB의 BET isotherm 프로파일의 경우, 일반적인 H3 유형 isotherm 프로파일이 표시되었는데, 이는 MCWB가 micro기공 및 mesopore를 가짐을 의미한다. 일반적으로 H3 유형의 hysteresis loop에서 전체 relative pressure 범위에서 흡착 프로파일에 탈착 프로파일이 위에 나타나고 두 개의 프로파일들이 가장 높은 relative pressure 에서 결합되는 형상을 보인다. 이 hysteresis loop는 평판 또는 슬릿형 공극 구조 입자의 연성 응집체가 존재한다는 것을 보여주는 것으로 널리 알려져 있다. MCWB의 비표면적은 $75.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었으며 (Fig. 2 (b)), 주요 기공직경은 각각 7~10 nm와 10~20 nm의 범위에서 관찰되었다 (Fig. 2 (c)). MCWB의 전기 화학적 성능 시험은 위의 Pt/C 시험과 동일한 방식으로 수행되었으며 그 결과는 Fig. 2 (d), (e) 및 (f)에 묘사되었다. Fig. 2 (d)에서 알 수 있듯이 MCWB 기반 SWB의 전압 프로파일은 가역적으로 충전 및 방전되었다. 충전 및 방전 전압값은 80 mAh g^{-1} 에서 3.73 V 및 2.80 V이고, 120 mAh g^{-1} 에서 3.74 V 및 1.83 V였다. 그러나, 방전 전압 프로파일에서 109~120 mAh g^{-1} 의 범위에서 전압의 떨림이 관찰되었는데, 이는 전지의 안정성이 낮아 120 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 구현하지 못하는 것으로 사료되며, 이러한 전지의 낮은 안정성은 MCWB의 촉매 활성이 부족하여 발생한 것으로 사료되었다. 또한, 이 전압의 떨림 현상은 20 사이클 동안 지속적으로 관찰되었다 (Fig. 2 (e)). 또한 MCWB 기반 SWB의 쿨롱 효율 값은 약 99.8% ~ 99.9%로 유지되었고

voltage efficiency 값은 20 사이클 동안 68.21% ~ 74.16% 범위였다 (Fig. 1 (f)). 상기 결과를 Pt/C 기반 SWB와 비교하면, voltage gap은 MCWB 기반 SWB보다 약 0.9 V 높았고, voltage efficiency는 첫 번째 사이클에서 약 74.47%였다. 20 번째 사이클에서 voltage efficiency는 68.21%에서 74.16%로 Pt/C 기반 SWB보다 약 4% 낮았다.

3.3. PPY hydrogel의 물성 및 전기화학적 성능

PPY hydrogel 입자의 형태는 SEM 분석에 의해 관찰되었고 결과는 Fig. 3 (a)에 도시하였다. Fig. 3 (a)에서 볼 수 있듯이, 우리는 Pt/C 입자와 비슷한 밀도와 같은 직경이 약 100 nm ~ 200 nm 인 매우 작은 입자를 관측할 수 있었다. 또한, phytic acid 분자의 crosslinked 효과에 기인하는 3차원 계층 네트워크 구조에서 많은 수의 입자가 crosslinked 되어 있음을 확인하였다. Fig. 3 (b)와 (c)는 PPY hydrogel의 BET isotherm 프로파일과 기공 분포를 나타내는 Fig. 3 (d)이다. Fig. 3 (b)에서 볼 수 있듯이, PPY hydrogel의 BET isotherm 프로파일은 MCWB와 유사한 전형적인 H3 유형을 보여 주었고, PPY hydrogel의 입자가 micro 기공 및 meso 기공을 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 기공 분포를 조사한 결과, 주요 기공 지름은 8 nm 및 10 nm이었음을 확인하였다. PPY hydrogel 기반 SWB의 전기 화학적 성능은 다른 전극 촉매의 이전 시험과 동일한 방식으로 수행되었으며, 결과는 Fig. 3 (d), (e) 및 (f)에 도시하였다. Fig. 3 (d)에 도시된 바와 같이, PPY hydrogel 기반 SWB는 가역적으로

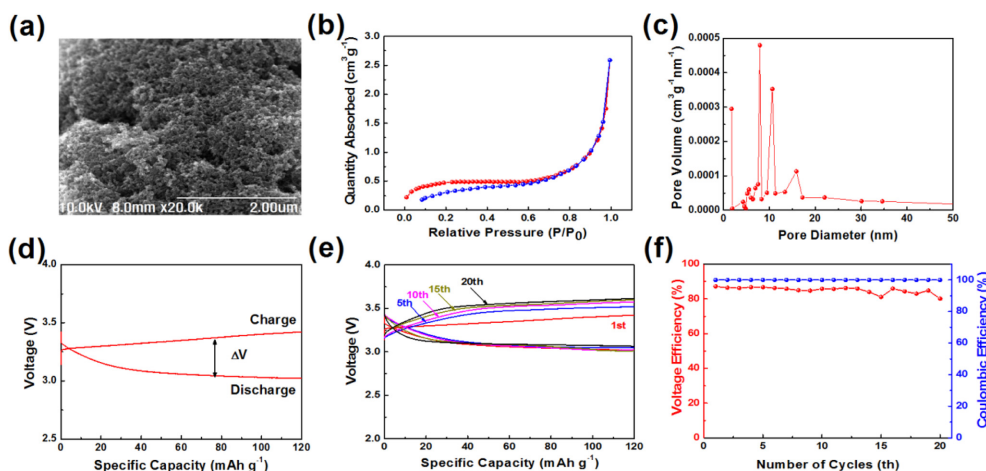


Fig. 3. Material and electrochemical analyses of the PPY hydrogel; (a) SEM image, (b) BET isotherm profiles, (c) pore size distributions, (d) galvanostatic charge discharge voltage profiles, (e) cycle performances during 20 cycles, and (f) Voltage efficiencies and Coulombic efficiencies during 20 cycles.

충전 및 방전되었으며, 120 mAh g^{-1} 의 원하는 특정 용량에서 충전 및 방전 전압 값은 3.91 V 및 3.02 V 였다. 그리고 전압 갭은 0.885 V 이고 voltage efficiency는 77.35% 로 Pt/C 기반 SWB보다 나뉘었지만 MCWB 기반 SWB보다 우수하였다. Fig. 3 (e)는 PPY hydrogel기반 SWB의 20사이클 동안의 사이클 성능을 도시한 그림으로, 전반적으로 안정적으로 충전 및 방전 전압 프로파일이 보존되고 있음을 확인할 수 있었으며, MCWB에서 관찰되었던 전압 떨림 현상 등은 관찰되지 않아 안정적이고 우수한 촉매 활성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, PPY hydrogel 기반 SWB의 쿨롱 효율 값은 약 $99.8\% \sim 99.9\%$ 로 유지되었고, voltage efficiency 값은 20주기 동안 70.32% 에서 77.35% 범위였다 (Fig. 3 (f)).

4. 결 론

우리는 MCWB와 PPY hydrogel촉매들을 성공적으로 설계하고 제조하였으며, Pt/C를 표준으로 사용하여 morphology, 비표면적, 기공 분포 및 전기 화학적 성능을 비교하였다. PPY hydrogel과 Pt/C는 밀과 같은 매우 작은 입자를 나타내었고, PPY hydrogel과 MCWB는 전형적으로 H3 형 BET isotherm을 나타내어 micro기공 및 meso 기공이 존재함을 확인할 수 있었다. 특히 첫 번째 사이클에서 voltage efficiency면에서 PPY hydrogel은 MCWB보다 높았지만 Pt/C보다 낮은 전기화학적 성능을 보였다. 더욱 흥미롭게도, PPY hydrogel기반의 SWB는 20 사이클 동안 안정적

인 충방전 특성을 나타내었으며, voltage efficiency는 70.32% 에서 77.35% 범위로 Pt/C에 비교할 수 있을 만큼 우수한 특성을 나타내었다. 상기 연구 결과는 차세대 이차 전지를 위한 비귀금속 촉매 개발에 큰 기여를 할 수 있을 것이라 사료된다.

Reference

1. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243, (2011).
2. H. Yadegari, L. Yongliang, M.N. Banis, X. Li, B. Wang, Q. Sun, R. Li, T.-K. Sham, X. Cui, X. Sun, "On rechargeability and reaction kinetics of sodium-air batteries", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3747, (2014).
3. J.-S. Lee, S.-T. Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K.-T. Lee, J. Cho, "Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air", *Adv. Energy Mater.*, **1**, 34, (2011).
4. P. K. Nayak, E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, N. Munichandraiah, P. Adelhelm, H. Sclar, R. Amalraj, B. Markovsky, and D. Aurbach, "Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li^+ and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702397, (2018).
5. X. D. Zhang, J. L. Shi, J. Y. Liang, Y. X. Yin, J. N. Zhang, X. Q. Yu, and Y. G. Guo, "Suppressing Surface Lattice Oxygen Release of Li-Rich Cathode Materials via Heterostructured Spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ Coating", *Adv. Mater.*, **30**, 1801751, (2018).

6. K. Kim, and J. K. Kim, "Comparison of structural characteristics and electrochemical properties of LiMPO₄ (M=Fe, Mn, and Co) olivine compounds", *Materials Letters*, **176**, 244, (2016).
7. G. E. Blomgren, "The development and future of lithium ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **164**(1), A5019, (2017).
8. K. Kim, M. P. Kim and W. G. Lee, "Preparation and evaluation of mesoporous carbon derived from waste materials for hybrid-type Li-air batteries", *New J. Chem.*, **41**, 8864, (2017).
9. W. J. Kwak, Z. H. Chen, C. S. Yoon, J. K. Lee, K. Amine and Y. K. Sun, "Nanoconfinement of low-conductivity products in rechargeable sodium-air batteries", *Nano Energy*, **12**, 123, (2015).
10. P. He, Y. G. Wang and H. S. Zhou, "A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability", *Electrochem Commun*, **12**, 1686 (2010).
11. J. Y. Cheon, K. Kim, Y. J. Sa, S. H. Sahgong, Y. Hong, J. Woo, S-D Yim, H. Y. Jeong, Y. Kim, and S. H. Joo, "Graphitic Nanoshell/Mesoporous Carbon Nanohybrids as Highly Efficient and Stable Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Aqueous Na-Air Batteries", *Adv. Energy Mater.*, **6** (7), 1501784, (2016).
12. P. Hartmann, C.-L. Bender, M. Vracar, A.-K. Durr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, "A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO₂) battery", *Nat. Mater.* **12**, 228, (2013).
13. K. Hayashi, K. Shima, F. Sugiyama, "A Mixed Aqueous/Aprotic Sodium/Air Cell Using a NASICON Ceramic Separator Batteries and Energy Storage" *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1467, (2013).
14. J. K. Kim, F. Mueller, H. Kim, D. Bresser, J. S. Park, D. H. Lim, G. T. Kim S. Passerini and Y. Kim, "Rechargeable-hybrid-seawater fuel cell", *NPG Asia Mater.*, **6**, E144, (2014).
15. K. Kim, S. Hwang, J. Park, J. Han, J. Kim, Y. Kim, J. "Highly improved voltage efficiency of seawater battery by use of chloride ion capturing electrode", *Power Sources*, **313**, 46, (2016).
16. H. Kim, J. Park, S. Sahgong, S. Park, J. Kim, Y. Kim, "Metal-free hybrid seawater fuel cell with an ether-based electrolyte", *J. Mater. Chem. A*, **2**, 19584, (2014).
17. J.K. Kim, Y. J. Lim, H. Kim, G. B. Chob, Y. Kim, "A hybrid solid electrolyte for flexible solid-state sodium batteries", *Energy. Environ. Sci.*, **8**, 3589, (2015).
18. K. Kim, W. G. Lee, "Hybrid-type Li-air battery based on a polypyrrole/carbon nanocomposite catalyst as a cathode", *New journal of chemistry*, **41**, 1321, (2017).
19. H. Chang, S. H. Joo, C. Pak, "Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications", *J. Mater. Chem.*, **17**, 3078, (2007).
20. R. Bashyam, P. Zelenay, "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells", *Nature*, **443**, 63, (2006).
21. S. Konwer and S. Dolui, "Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties", *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 738, (2010).
22. Y. Show and Y. Ueno, "Formation of platinum catalyst on carbon black using an in-liquid plasma method for fuel cells", *nanomaterials*, **7**(31), 1, (2017).
23. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603, (1985).