

프러시안블루 유사체를 활용한 이차전지 연구

김양문[†] · 최승연[†] · 최장욱^{*}

서울대학교 화학생명공학부

(2018년 11월 29일 접수 : 2019년 2월 7일 채택)

Prussian Blue Analogues for Rechargeable Batteries

Yang Moon Kim[†], Seungyeon Choi[†], and Jang Wook Choi^{*}

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

(Received November 29, 2018 : Accepted February 7, 2019)

초 록

프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue; PBA)는 두 종류의 전이금속이 시안화물 리간드와의 배위결합을 통해 서로 연결되어 만들어진 구조체이다. PBA는 넓은 골격구조를 통해, 다양한 이온의 가역적 삽입/탈리를 가능하게 할 뿐 아니라, 두 종류의 전이금속이 반응하여 높은 비용량을 구현한다. 또한, PBA는 상온에서 수용액 상에서의 공침반응을 통해 합성 되기에, 경제적이며 친환경적으로 생산된다. 하지만, 결정의 형성이 빠르게 진행되며, 수용액 상에서 발생하기에 결정 내 공공격자결함(Vacancy)과 결정수(Crystal water)가 발생하기 쉬우며, 이는 전기화학적 성능에 영향을 미친다. 따라서 이러한 공공격자결함 및 결정수의 생성 억제를 통해 PBA의 전기화학적 성능 향상에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 공공격자결함의 경우 반응속도 제어를 통해 합성단계에서 제어 되며, 결정수는 합성 후 진공 열처리 및 산화제와 복합체 형성을 통해 제거할 수 있다. 뿐만 아니라 PBA의 구조 내에 비활성 전이금속 도핑을 통해 상기 결함들로 인해 PBA가 전기화학 반응 중에 겪는 구조적 불안정성을 해소할 수 있다.

Abstract : Prussian blue analogues(PBAs) are comprised of cyano-bridged transition metal ions. The wide and unique open-framework structures of the PBAs enable reversible intercalation and deintercalation of various ions such as Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , etc. In addition, since PBAs are synthesized through coprecipitation reaction in aqueous solution at room temperature, they are produced economically and environmentally friendly. However, the formation of crystals proceeds rapidly, and defects such as vacancy and crystal water tend to be present in the crystals, thereby affecting key battery performance. Therefore, significant efforts to inhibit defects in PBAs have been made. In the case of vacancy, the reaction rate was controlled at the synthesis stage to reduce the formation of vacancy, and the crystal water was removed by heat treatment under vacuum. In addition, by adding transition metals that do not react within the structure of PBA, the structural instability during the electrochemical reaction was largely alleviated.

Keywords : Prussian Blue Analogue, Vacancy, Interstitial Water, Coordinated Water, Structural Stability

[†] 해당 저자는 본 논문에 공동으로 기여함

^{*}E-mail: jangwookchoi@snu.ac.kr

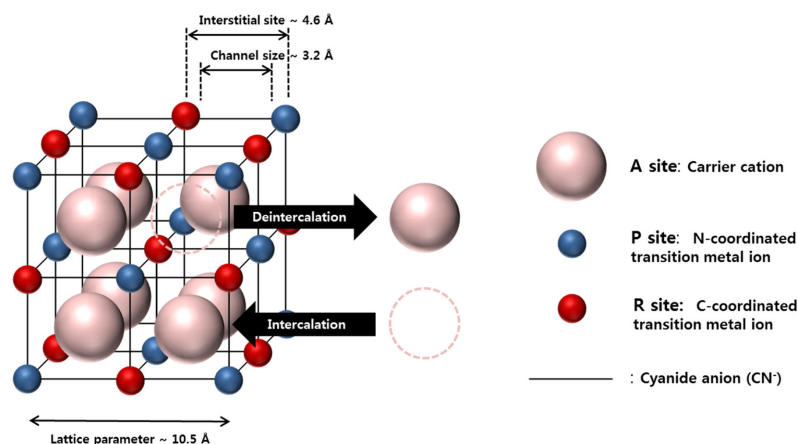


Fig. 1. Schematic illustration of the general crystal structure and redox reactions for PBA.

1. 서 론

프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue; PBA)는 금속-유기 구조체(Metal Organic Framework; MOF)의 일종으로 단위분자식은 $A_xM^P[M^R(CN)_6] \cdot wH_2O$ (A: 알칼리 금속 양이온, M^P , M^R : 전이금속 양이온, H_2O : 결정수)로 표현된다.¹⁾ PBA의 격자구조는 두 종류의 전이금속 양이온(M^P , M^R)이 각각 6개의 시안화물 리간드(CN^-)와 팔면체로 배위결합을 하여 이루어지며, 시안화물 리간드가 다리역할을 하여 두 전이금속 양이온(M^P , M^R)을 이어주는 면심 입방 구조(Face centered cubic; FCC)의 3차원 구조를 나타낸다 (Fig. 1). 따라서 PBA는 Open-framework를 가지며, 이로 인해 결정내의 Interstitial site와 이온의 확산통로가 다른 결정성 무기 재료를 보다 넓다. 이는 이온의 빠른 확산을 가능하게 하여 PBA로 하여금 높은 유효성을 갖도록 할 뿐만 아니라, Na와 K 양이온처럼 이온 반경이 큰 이온도 가역적 삽입/탈리를 가능하게 한다.²⁻⁵⁾ 또한, PBA는 상온에서 전이금속 양이온과 Hexacyano-metallic 음이온의 수용액 상 공침 반응을 통한 간단한 단일 반응으로 합성되기 때문에 경제적이고 친환경적인 합성이 가능하다는 장점도 가지고 있다. 이러한 특징들로 인해 PBA는 차세대 이차전지의 새로운 양극재로 주목 받고 있다.^{6,7)}

하지만, 상기 공침 반응은 결정의 형성이 매우 빠르게 진행되며, 수용액상에서 일어나기 때문에 PBA의 결정에는 공공격자결함(Vacancy)과 결정수(Crystal water)가 생기기 쉽다.⁸⁾ 공공격자결함은 불규칙적인 결정을 형성하여 구조적 불안정성을 야기하고, 결정수는 알칼리 이온의 저장과 이동을 방해할 뿐만 아니라, 전기화학반응 중 일어나는 결정구조의 변화에 영향을 미

치기 때문에 PBA의 전기화학적 성능을 저하시킨다.⁹⁻
11) 이에 따라, 최근에는 PBA가 가지는 이러한 문제점들을 해결하여 높은 구조적 안정성과 결정성을 가진 PBA를 합성, 전기화학 성능을 향상시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이에, 본 논문에서는 PBA의 전기화학적 성능을 향상시키기 위한 여러 연구들을 소개하고자 한다.

2. 공공격자결함 제어에 의한 효과

일반적으로 PBA는 전이금속 양이온과 Hexacyano-metallic 음이온의 수용액 상 공침 반응을 통해 합성된다. 이러한 공침 반응은 두 개의 과정을 통해서 이루어진다. 첫 번째는 핵(Nuclei)이 만들어지는 핵 생성(Nucleation) 과정이고, 두 번째는 핵이 성장하여 하나의 결정성 입자가 되는 결정성장(Crystal growth)이다.¹²⁾ 공침 반응 시, 상기 두 가지 과정이 빠른 속도로 일어나게 되면, 최종 생성물 내에는 $M^R(CN)_6$ 가 원래 있어야 할 자리에 있지 않는 공공격자결함이 형성된다.¹⁾ 이 경우, PBA에 알칼리 이온의 삽입/탈리를 동반한 전기화학반응이 일어날 때, 불안정한 격자구조의 상변화로 인해 구조가 붕괴되어 전기화학성능의 열화를 유도한다.¹³⁾ 이러한 문제점을 개선하기 위해, 공정의 동역학적 제어를 통해 반응 속도를 조절하여 기존 대비 완벽한 결정 격자를 형성하는 연구가 진행되었다.

2.1 반응속도 제어

합성의 반응속도는 화학적 억제제를 통해 특정 화학반응의 속도를 느리게 만들어 제어할 수 있다. 수용액 상 공침 반응의 대표적인 화학적 억제제는 시트르산 나트륨이다. 시트르산 나트륨은 수용액 상에서 전

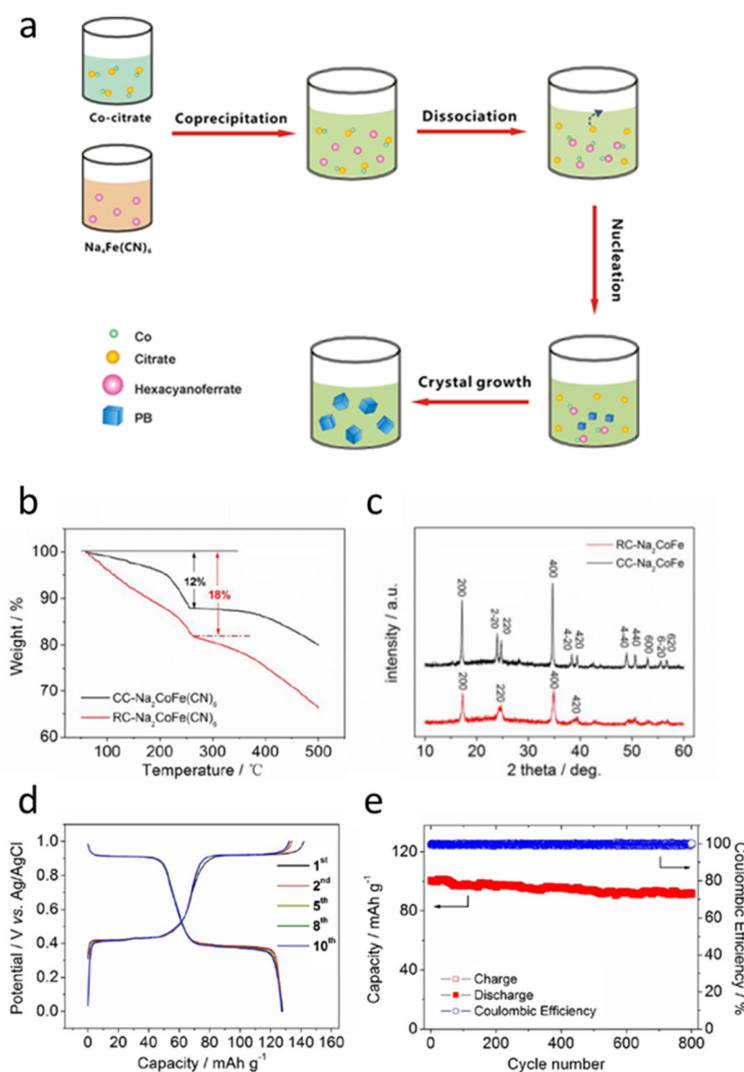


Fig. 2. (a) The synthetic procedure of PBAs consisting of coprecipitation, dissociation, nucleation, and crystal growth. (b) TGA curves measured at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from room temperature to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in N_2 atmosphere (conventional coprecipitation-based PBA: RC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, controlled crystallization-based PBA: CC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$). (c) The XRD profiles of the RC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ and CC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$. (d) Charge/discharge profiles and (e) long-term cycling stability at a rate of 1 C and 5 C, respectively (1 C = 130 mA g^{-1}). Reproduced with permission.¹²⁾ Copyright 2015, John Wiley and Sons.

이금속 양이온(M^{p})과의 결합을 통해 하나의 킬레이트 (Chelate)를 형성한다. 이 킬레이트는 낮은 해리도를 가지고 있어 전이금속 양이온(M^{p})을 천천히 해리 시키고, 이로 인해 $\text{M}^{\text{R}}(\text{CN})_6$ 와의 핵생성 반응이 느려지기 때문에, 최종 PBA의 격자 결합 생성이 감소된다. H. Yang 연구팀은 이 방법을 통해 합성한 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 를 보고하였다 (Fig. 2(a)).¹²⁾ 시트르산 나트륨을 화학적 억제제로 사용하여 합성된 PBA (CC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$)

와 기존 합성법으로 합성된 PBA (RC- $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$)의 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES), 원소분석 (Elemental analysis; EA), 열중량분석 (Thermogravimetric analysis; TGA) 분석을 시행하여 각각 $\text{Na}_{1.85}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$, $\text{Na}_{1.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88}$ 의 단위분자식을 도출하였으며, (Table 1, Fig. 2(b)) 이를 통해 시트르산 나트륨을 이용하여 PBA를 합성할 경

Table 1. Elemental compositions of NaCoFe(CN)_6 from controlled crystallization (CC-NaCoHCF) and NaCoFe(CN)_6 from conventional coprecipitation reaction (RC-NaCoHCF). Reproduced with permission.¹²⁾ Copyright 2015, John Wiley and Sons

	Na	Co	Fe	C	N	H
CC-NaCoHCF	11.86%	16.45%	15.6%	20.0%	23.4%	1.3%
RC-NaCoHCF	9.0%	17.5%	14.6%	18.8%	22.0%	2.0%

우 격자내의 Fe(CN)_6 vacancy비율이 기존 합성법의 12%에서 1%로 줄어든다는 사실을 확인하였다. 또한, 공공격자결함이 줄어들어 따라 PBA격자내에 알칼리 양이온 (Na^+)의 삽입을 위한 활성 산화-환원 사이트 (Redox sites)의 수가 늘어나기 때문에 Na-rich 상인 Rhombohedral구조를 나타내는데, 이와 같은 현상을 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 통해 확인할 수 있었다 (Fig. 2(c)).¹⁴⁾ 게다가, 늘어난 활성 산화-환원 사이트로 인해, 130 mAh g^{-1} 의 높은 비용량을 구현하였으며 (Fig. 2(d)) 800 사이클 후 90%의 우수한 사이클 특성을 보였다 (Fig. 2(e)).¹²⁾

3. 비활성 전이금속 도핑

PBA의 결정을 이루는 두 종류의 전이금속 중 CN-의 질소부분에 결합되어 있는 전이금속(M^{P})은 안정 전 해질 전압범위 내에서의 산화/환원 여부에 따라 활성 전이금속과 비활성 전이금속으로 나뉜다. 활성 전이금속에는 Mn, Co, Fe 등이 비활성 전이금속에는 Ni,

Zn, Cu등이 있다.⁸⁾ 활성 전이금속의 경우 M^{R} 전이금속과 함께 전기화학반응에 참여하기 때문에, 이들을 포함하는 PBA는 이론적으로 2개의 전자가 산화/환원 반응에 수반되어 높은 비용량을 구현한다. 하지만 M^{P} 전이금속의 산화/환원 반응 시, PBA는 상변이를 겪으며, 이는 공공격자결함과 결정수가 존재하는 환경에서 구조열화의 가능성을 높여 결과적으로 PBA의 성능 열화를 야기한다. 이와 반대로, 비활성 전이금속을 포함하는 PBA의 경우 M^{R} site의 전이금속만이 산화/환원을 하기 때문에 비용량이 낮지만, 전기화학반응 중에 상 변화를 동반하지 않아 앞의 경우보다 더 높은 구조적 안정성을 통해 우수한 사이클 특성을 보인다.¹⁵⁾ 여기에 착안하여 M^{P} site에 활성 전이금속과 비활성 전이금속을 일정 비율로 섞어 합성하여 구조적 안정성을 높인 연구들이 진행되어 왔다. Z.-F. Ma 연구팀에서는 M^{P} site에 Mn과 Ni을 9:1의 비율로 넣은 $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.88}\text{Fe(CN)}_6$ 을 합성하여 (Fig. 3(a)), PBA의 구조적 안정성을 향상시킨 연구를 발표하였다.¹⁶⁾ 해당 연구팀은 M^{P} site에 활성 전이금속과 비활성전이

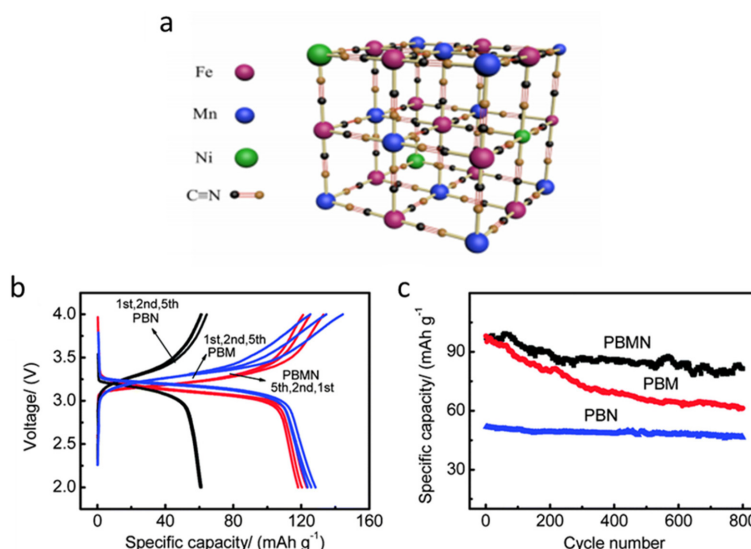


Fig. 3. (a) The structure of PBMN. (b) The galvanostatic charge–discharge profiles of PBM, PBN and PBMN when measured in the range of 2.0–4.0 V at 10 mA g^{-1} . (c) Cycling performance of PBM, PBN and PBMN when measured in the range of 2.0–4.0 V at 100 mA g^{-1} . Reproduced with permission.¹⁶⁾ Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry.

금속을 혼합하는 것이 충/방전시 PBA의 구조적 안정성에 어떻게 영향을 미치는지 확인하기 위해 동일한 조건으로 합성된 세 종류의 PBA, $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (PBN), $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ (PBM), $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (PBMN)의 전기화학적 특성을 비교해 보았다. PBMN은 두 가지 전이금속(Mn, Fe)의 산화/환원을 통해 PBN (61.2 mAh g^{-1}) 보다 높은 118.2 mAh g^{-1} 의 용량을 구현하였고 (Fig. 3(b)), 비활성 전이금속(Ni)의 도핑을 통해 800 사이클 후 83.8%의 용량을 유지하며 PBM (800 사이클 후 63.4%의 용량을 유지)보다 우수한 사이클 특성을 보였다 (Fig. 3(c)). 이러한 결과들을 통해, PBA의 M^{P} site에 비활성전이금속을 소량 포함시켜주면 전기화학반응 중 활성전이금속의 산화/환원반응으로 인해 PBA가 겪는 구조적 변화가 완화되어, 결과적으로 높은 사이클특성을 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다.¹⁶⁾

4. 결정수 제거에 의한 효과

PBA의 합성은 일반적으로 수용액 상에서 반응이 일어나는 용액공정(Wet process)이기 때문에 합성된 PBA는 결정 내에 많은 양의 결정수를 포함하고 있다. PBA의 결정수는 결정 내의 위치에 따라 간격수(Interstitial water)와 결합수(Coordinated water)로 구분된다; 간격수는 격자 내의 빈 공간에 위치하여 격자와 수소결합을 통해 위치하게 되는 반면, 결합수는 리간드 결합이 있는 격자 위치에서 전이금속과 배위결합을 형성하고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 두 결정수는 존재하는 환경은 다르지만, 두 종류의 결정수 모두 알칼리 이온의 저장과 이동을 방해하여 전기화학적 성능의 열화를 야기한다는 공통점을 가지고 있다.¹¹⁾ 한편, 이러한 결정수의 양은 결정내의 공공격자결합의 농도에 비례하는데, 상기 반응속도 제어는 합성과정에서 $\text{M}^{\text{R}}(\text{CN})_6$ vacancy의 수를 줄이기 때문에 결정수의 양 역시 줄이는 효과를 가져 온다.⁸⁾ 하지만, 공공격자결합과 다르게 결정수는 합성 후에도 제거가 가능하다. 따라서 합성된 PBA의 알칼리 금속 양이온의 삽입/탈리 성능을 더욱 향상시키기 위해서는 합성이 이루어진 이후에 결정수를 제거하는 추가적인 공정을 고려할 수 있다.

4.1 진공 열처리

두 종류의 결정수 중 간격수는 PBA의 격자내의 넓은 공간에 존재하며, 격자와 비교적 약한 결합을 하고 있다. 따라서 진공 열처리를 통해 간단히 제거가 가능하다. J. B. Goodenough 연구팀은 이 방법을 통해 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 의 간격수를 제거한 후 전기화학 성능평가를 실시하였다.¹⁷⁾ 이는 일반적 공침 반응을 통해

합성한 PBA ($\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$)를 100°C 의 진공오븐에서 열처리한 샘플과 같은 온도의 대류오븐에서 열처리한 샘플을 비교하여 이루어졌다. 우선, Fig. 4(a)의 TGA 데이터에서 볼 수 있듯이, 진공 열처리한 샘플의 경우 대류 열처리를 한 샘플에 비해 더 적은 간격수를 가지고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라, FT-IR 데이터에서 물분자의 진동모드 (O-H늘이기, H-O-H 굽히기)와 관련된 흡수 피크(1619 cm^{-1} , 3532 cm^{-1} 와 3604 cm^{-1})가 진공 열처리한 샘플에서는 나타나지 않았는데(Fig. 4(b)), 이러한 결과들을 통해 두 가지 처리 방법 중, 진공열처리가 간격수의 제거에 효과적임을 확인할 수 있었다.

한편, 간격수를 제거한 PBA와 그렇지 않은 PBA는 알칼리 양이온의 삽입/탈리 시 서로 다른 구조 변화양상을 보여주었다. Fig. 4(c)-(d)의 Ex-situ X선 회절 분석에서 볼 수 있듯이, 공기 중 열처리를 한 PBA의 경우, Monoclinic으로 초기의 상이 존재하고 알칼리 금속 양이온 (Na^+) 이 탈리됨에 따라 Cubic에서 Tetragonal로 상이 변함을 확인하였다 (Fig. 4(c)). 반면, 간격수를 제거한 PBA는 Rhombohedral의 상으로 초기에 존재하며, 알칼리 금속 양이온이 탈리됨에 따라 Tetragonal로 변함을 확인하였다 (Fig. 4(d)). 이는 PBA의 결정구조가 결정수의 양에 따라 달라질 수 있음을 시사한다. 간격수가 제거된 PBA는 기존대비 적은 상변이를 통해 안정적인 전기화학 거동을 보였으며, 0.2 C-rate 에서 150 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 구현, 최종적으로 평탄한 3.5 V 의 전압을 보였으며, 500 사이클의 충/방전 이후 초기 대비 75%의 용량을 유지하는 것으로 관찰되었다(Fig. 4(e)-(f)).¹⁷⁾

4.2 복합체 구성

PBA 결정 안에 $\text{M}^{\text{R}}(\text{CN})_6$ vacancy가 생기면 CN^- 의 질소부분과 결합을 이루는 전이금속(M^{P})은 배위결합을 하고 있는 6개의 CN^- 이온 중에 1개 이상을 잃게 되는데, 이때 물 분자가 그 빈자리에 들어가 전이금속과 배위결합을 이루며 결합수가 된다. 그 결과, 결합수는 상기 간격수와 비교했을 때 PBA와의 결합에너지가 더 크기 때문에 제거가 더 까다롭다. 따라서 단순히 열처리를 통한 제거가 아닌 그 이상의 처리가 필요하다. 그 중 하나로 제시된 방법이 바로 산화 그래핀(Graphene oxide; GO)와 PBA의 복합체 형성이다.¹⁸⁾

GO와 PBA 복합체(GO-PBA Composite, GOPC)는 합성한 PBA에 GO입자를 분무 건조하여 제작한다. 이렇게 만들어진 GOPC를 약 220°C 의 온도에서 열처리를 해주면 GO가 열에 의해 환원되어 환원된 GOPC(Reduced GOPC; RGOPC)가 되는데, 이 과정에서 결합수는 산화반응을 통해 제거된다 (Fig. 5(a)).

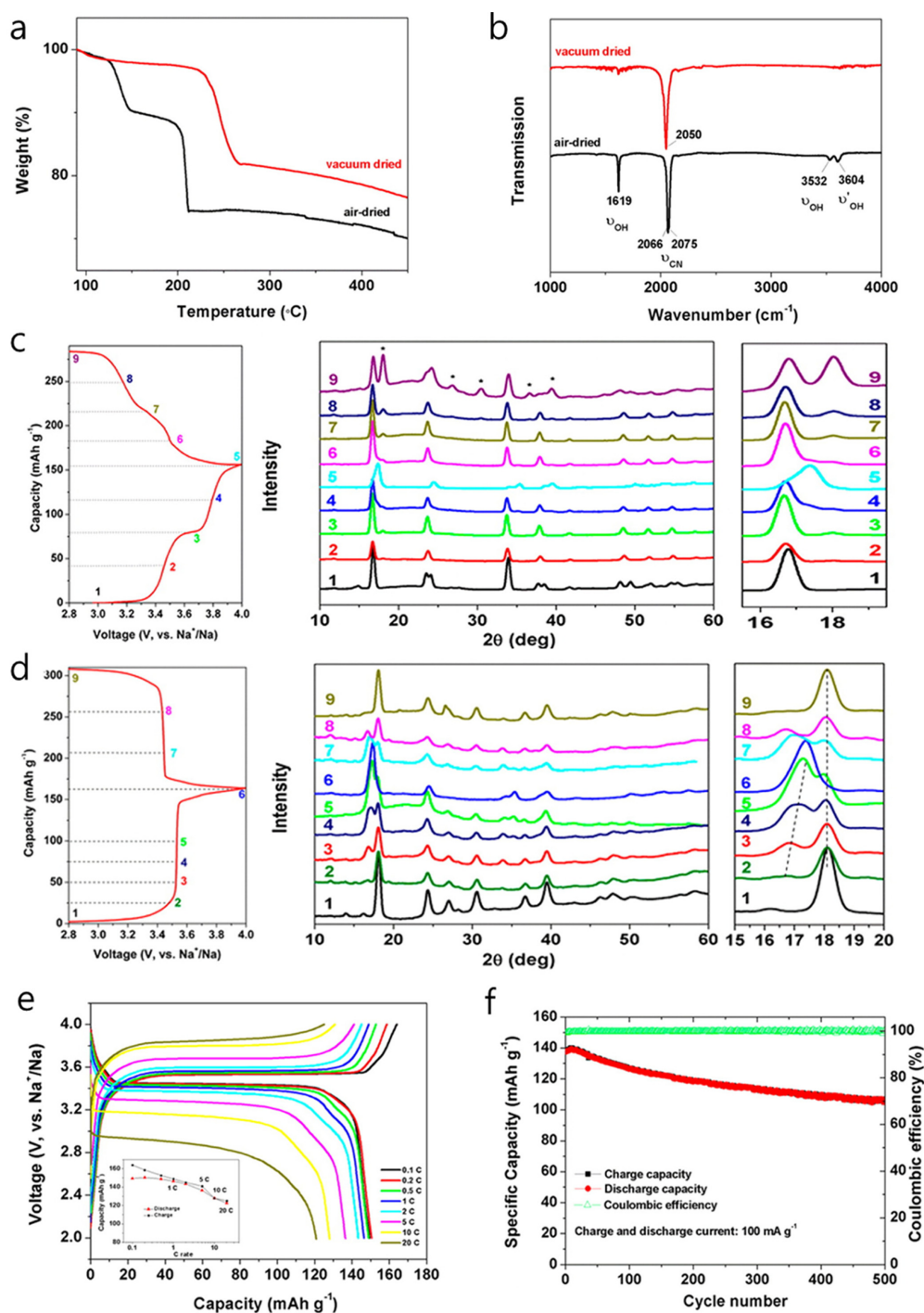


Fig. 4. (a) The TGA curves and (b) IR spectra of air-dried and vacuum-dried $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$. The TGA test was conducted at a heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under N_2 atmosphere. Ex situ XRD patterns of (c) air-dried and (d) vacuum-dried $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$ at different states at the first cycle. (e) Rate capability of the vacuum-dried $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$. (f) Cycling performance of vacuum-dried $\text{Na}_2\text{MnFe(CN)}_6$. Reproduced with permission.¹⁷⁾ Copyright 2015, American Chemical Society.

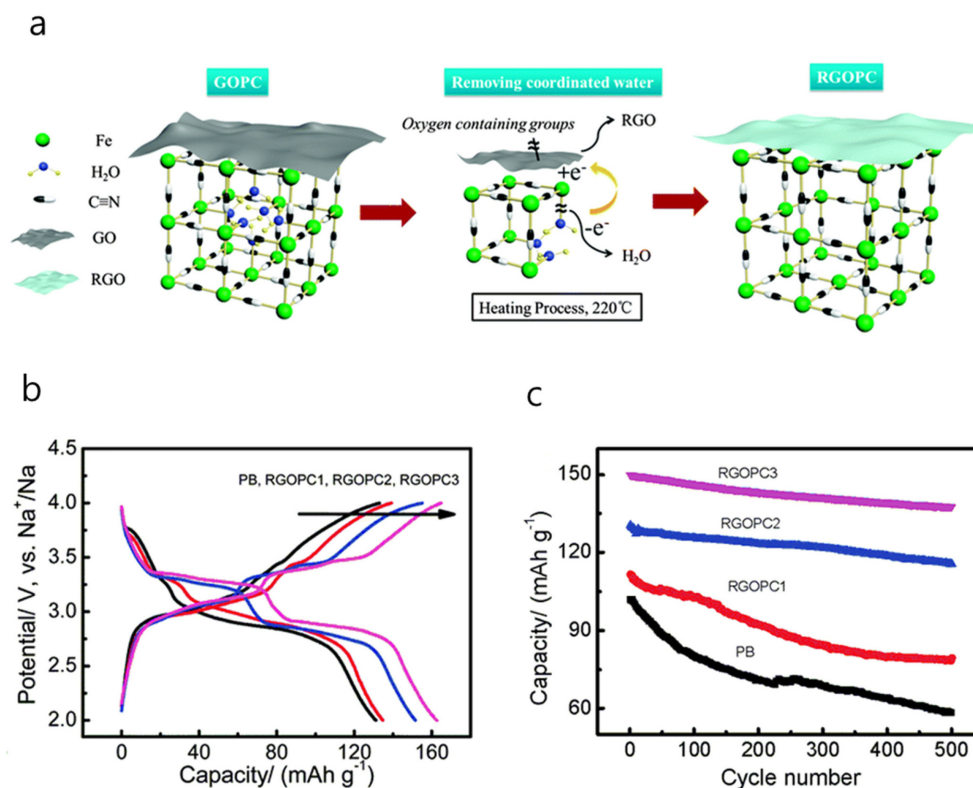


Fig. 5. (a) A schematic mechanism for the removal of coordinated water from RGOPC. (b) The galvanostatic charge-discharge profiles of PB, RGOPC1, RGOPC2 and RGOPC3 when measured in the range of 2.0~4.0 V at 30 mA g⁻¹. (c) Cycling performance of PB, RGOPC1, RGOPC2 and RGOPC3 when measured in the range of 2.0~4.0 V at 200 mA g⁻¹. Reproduced with permission.¹⁸⁾ Copyright 2015, The Royal Society of Chemistry.

Table 2. The atom occupation and d-spacing of PB, RGOPC1, RGOPC2 and RGOPC3. Reproduced with permission.¹⁸⁾ Copyright 2015, The Royal Society of Chemistry.

	PB	RGOPC1	RGOPC2	RGOPC3
Fe2	1	1	1	1
Fe1	0.79	0.79	0.79	0.79
Na	0.81	0.81	0.81	0.81
C	0.802	0.791	0.734	0.703
N	0.802	0.791	0.734	0.703
O	0.307	0.284	0.103	0.091
D-spacing	10.3423 Å	10.3361 Å	10.2735 Å	10.2591 Å
R _p	4.22%	4.41%	5.36%	5.22%
R _{wp}	5.02%	5.83%	7.14%	6.47%

해당 연구팀은 결합수의 제거가 GO의 환원과 관련이 있음을 확인하기 위해 GO의 함량이 서로 다른 세 개의 GOPC를 열처리하여 만든 RGOPC 샘플 세 개와 동일한 방법으로 열처리한 PBA를 비교분석해 보았다. 우선 각 샘플들의 XRD 데이터를 리트벨트 분

석한 결과, GO의 함량이 많은 RGOPC일수록 격자내의 산소원소함량이 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 이 산소원소는 물 분자에 존재하는 것이기 때문에 이는 결합수의 양이 줄어들었음을 의미한다 (Table 2). 이와 같은 경향은 전기화학테스트의 결과에서도 나타

났다. GO의 함량이 많은 RGOPC일수록 많은 결합수의 제거로 인해, 기존 Prussian blue (PB)의 101.6 mAh g^{-1} 대비 47.3% 향상된 149.7 mAh g^{-1} 의 용량을 달성하였으며 (Fig. 5(b)) 500사이클 후 91.9%의 우수한 사이클 특성을 보였다 (Fig. 5(c)). 이는 결합수의 제거로 인해 PBA의 전기화학반응 가역성이 향상되었음을 의미한다. 뿐만 아니라, RGOPC는 환원된 GO의 우수한 전기전도도를 통해, 결합수를 제거해주는 것 이외에도 PBA의 전기화학적 특성을 더욱 좋게 만들어주는 역할도 수행하였다.¹⁸⁾

5. 결 론

PBA는 상온에서 수용액 상 단일 반응으로 경제적인 합성이 가능하다. 또한 넓은 격자를 통해 다양한 이온의 삽입/탈리 가능하여 차세대 양극재로 주목받고 있다. 하지만 합성과정에서 발생하는 다양한 결합들로 인해 이온의 저장 및 확산을 방해할 뿐만 아니라 결정의 구조적 불안정성을 야기하여 전지의 전기화학적 성능을 저하시킨다. 따라서 이러한 문제의 해결을 위해 다양한 연구들이 진행되고 있다. 합성과정 중에는 화학적 억제제를 통해 반응속도를 조절하여 공공격자결합의 발생을 억제하였고, 비활성 전이금속의 도핑을 통해 결합에 의해 발생할 수 있는 구조적 불안정성을 최소화 하였다. 합성 이후에는 진공 열처리, 산화제와의 복합체형성 등을 통해 결정수를 제거 하여 PBA의 전기화학적 성능향상을 도모하였다. 하지만, 다양한 수화물을 이차전지의 전극 소재로 적용하는 연구에서 결정수가 결과적으로 전기화학적 성능을 향상시키는 예도 보고되고 있다.²⁰⁻²²⁾ 따라서 보다 높은 전기화학적 성능을 가진 PBA를 얻기 위해서는 결정 내에 발생한 공공격자결합과 결정수가 어떠한 메커니즘을 통해 PBA의 전기화학반응에 영향을 미치는지에 대한 깊은 연구가 필요하다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부의 소재부품산업 미래성장동력사업(10065730)과 과학기술정보통신부의 차세대 초소형 IoT 기술개발사업(2018-0-00804)의 지원으로 작성되었음.

참고문헌

1. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, and W. Hälg, 'Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order', *Inorg. Chem.*, **19**, 956 (1980)
2. H. W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. Woo Lee, N. Liu, and Y. Cui, 'Manganese Hexacyanomanganate Open Framework as a High-Capacity Positive Electrode Material for Sodium-ion Batteries', *Nat. Commun.*, **5**, 5280 (2014)
3. M. Pasta, C. D. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. T. McDowell, R. A. Huggins, M. F. Toney, and Y. Cui, 'Full Open-Framework Batteries for Stationary Energy Storage', *Nat. Commun.*, **5**, 3007 (2014)
4. H. K. Lee, Y.-I. Kim, J.-K. Park, and J. W. Choi, 'Sodium Zinc Hexacyanoferrate with a Well-Defined Open Framework as a Positive Electrode for Sodium Ion Batteries', *Chem. Commun.*, **48**, 8416 (2012)
5. D. J. Kim, Y. H. Jung, K. K. Bharathi, S. H. Je, D. K. Kim, A. Coskun, and J. W. Choi, 'An Aqueous Sodium Ion Hybrid Battery Incorporating an Organic Compound and a Prussian Blue Derivative', *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400133 (2014)
6. C. D. Wessells, M. T. McDowell, S. V. Peddada, M. Pasta, R. A. Huggins, and Yi Cui, 'Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage', *ACS Nano*, **6**, 1688 (2012)
7. H. J. Lee, J. H. Shin, and J. W. Choi, 'Intercalated Water and Organic Molecules for Electrode Materials of Rechargeable Batteries', *Adv. Mater.*, **30**, 1705851 (2018).
8. J. Qian, C. Wu, Y. Cao, Z. Ma, Y. Huang, X. Ai, and H. Yang, 'Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries', *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702619 (2018)
9. Y. You, X. Yu, Y. Yin, K.-W. Nam, and Y.-G. Guo, 'Sodium Iron Hexacyanoferrate with High Na Content as a Na-Rich Cathode Material for Na-Ion Batteries', *Nano Research*, **8**, 117 (2014)
10. Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, and J. B. Goodenough, 'Prussian Blue: a New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries', *Chem. Commun.*, **48**, 6544 (2012)
11. P. Xiao, J. Song, L. Wang, J. B. Goodenough, and G. Henkelman, 'Theoretical Study of the Structural Evolution of a $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ Cathode upon Na Intercalation', *Chem. Mater.*, **27**, 3763 (2015)
12. X. Wu, M. Sun, S. Guo, J. Qian, Y. Liu, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, 'Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries', *ChemNanoMat*, **1**, 188 (2015)
13. X. Wu, W. Deng, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, 'Single-Crystal $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ Nanoparticles: a High Capacity and High Rate Cathode for Na-Ion Batteries', *J. Mater. Chem. A*, **1**, 10130 (2013)
14. Z. Ji, B. Han, H. Liang, C. Zhou, Q. Gao, K. Xia, and J. Wu, 'On the Mechanism of the Improved Operation Voltage of Rhombohedral Nickel Hexacyanoferrate as Cathodes for Sodium-Ion Batteries', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33619 (2016).

15. Y. You, X. -L. Wu, Y. -X. Yin, and Y. -G. Guo, 'A Zero-strain Insertion Cathode Material of Nickel Ferricyanide for Sodium-ion Batteries', *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14061 (2013)
16. D. Yang, J. Xu, X. Z. Liao, Y.-S. He, H. Liu, and Z.-F. Ma, 'Structure Optimization of Prussian Blue Analogue Cathode Materials for Advanced Sodium Ion Batteries', *Chem. Commun.*, **50**, 13377 (2014)
17. J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J. J. Lee, X. Q. Yang, G. Henkelman, and J. B. Goodenough, 'Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery', *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2658 (2015)
18. D. Yang, J. Xu, X. Z. Liao, H. Wang, Y.-S. He, and Z.-F. Ma, 'Prussian Blue without Coordinated Water as a Superior Cathode for Sodium-Ion Batteries', *Chem. Commun.*, **51**, 8181 (2015)
19. L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang, and J. B. Goodenough, 'A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 1964 (2013)
20. S. Kim, S. Lee, K. W. Nam, J. Shin, S. Y. Lim, W. Cho, K. Suzuki, Y. Oshima, M. Hirayama, R. Kanno, and J. W. Choi, 'On the Mechanism of Crystal Water Insertion during Anomalous Spinel-to-Birnessite Phase Transition', *Chem. Mater.*, **28**, 5488 (2016)
21. J. H. Lee, H. J. Lee, S. H. Choi, J. Shin, S.-Y. Chung, and J. W. Choi, 'Superlattice Formation of Crystal Water in Layered Double Hydroxides for Long-Term and Fast Operation of Aqueous Rechargeable Batteries', *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703572 (2018)
22. R. Y. Wang, B. Shyam, K. H. Stone, J. N. Weker, M. Pasta, H. - Y. Lee, M. F. Toney, and Yi cui, 'Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials', *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401869 (2015)