Journal of Convergence for Information Technology
Vol. 11. No. 2, pp. 117-123, 2021
e-ISSN 2586-4440
DOI : https://doi.org/10.22156/CS4SMB.2021.11.02.117

헥사시아노 철산철 활물질의 전기화학적 특성에 미치는 전해질 농도의 영향

양은지[1], 이상엽[1], 말도나도노잘레스폴[1], 정순기[2*]
[1]순천향대학교 에너지시스템학과 학생, [2]순천향대학교 에너지시스템학과 교수

Effects of Electrolyte Concentration on Electrochemical Properties of an Iron Hexacyanoferrate Active Material

Eun-Ji Yang[1], Sangyup Lee[1], Paul Maldonado Nogales[1], Soon-Ki Jeong[2*]
[1]Student, Dept. of Energy Systems Engineering, Soonchunhyang University
[2]Professor, Dept. of Energy Systems Engineering, Soonchunhyang University

요 약 수계 아연 이온 전지의 신규 전극 활물질로서 헥사시아노 철산철($Fe_4[Fe(CN_6)]_3$, FeHCF)의 전기화학적 특성에 미치는 전해질 농도의 영향에 관하여 조사하였다. FeHCF 전극의 전기화학 반응 및 구조적 안정성에 전해질 농도가 크게 영향을 준다는 것이 전위 주사, 충전-방전 시험, X-선 회절 분석에 의해 확인되었다. 1.0-7.0 mol dm^{-3}의 전해질 용액에서는 농도가 증가함에 따라 FeHCF 전극의 충전 및 방전 용량이 증가하였으나 사이클이 진행됨에 따라 서서히 감소하였다. 반면에 9.0 mol dm^{-3}의 전해질 용액에서는 초기 용량은 상대적으로 작았으나 사이클 특성이 우수하였다. 전자의 전해질 용액에서 5사이클 진행된 FeHCF 전극은 반응 전과 비교하여 결정 구조에 변화가 있었으며, 후자의 경우에는 변화가 없었다. 이것은 FeHCF 전극의 전기화학적 성능이 전해질 용액 중에 존재하는 아연 이온의 수화 구조와 크게 관련이 있음을 시사하는 것이다.

주제어 : 아연 이온 전지, 수계 전해질, 에너지 저장, 전해질 농도, 수화

Abstract The effects of electrolyte concentration on the electrochemical properties of Fe4[Fe(CN6)]3 (FeHCF) as a novel active material for the electrode of aqueous zinc-ion batteries was investigated. The electrochemical reactions and structural stability of the FeHCF electrode were significantly affected by the electrolyte concentration. In the electrolyte solutions of 1.0-7.0 mol dm^{-3}, the charge-discharge capacities increased with increasing electrolyte concentration, however gradually decreased as the cycle progressed. On the other hand, in the 9.0 mol dm^{-3} electrolyte solution, the initial capacity was relatively small, however showed good cyclability. Additionally, the FeHCF electrode after five cycles in the former electrolyte solutions, had a change in crystal structure, whereas there was no change in the latter electrolyte solution. This suggests that the performance of the FeHCF electrode is greatly influenced by the hydration structure of zinc ions present in electrolyte solutions.

Key Words : Zinc ion battery, Aqueous electrolyte, Energy storage, Electrolyte concentration, Hydration

*This research was supported by Korea Electric Power Corporation.(Grant number : R20XO02-25) This paper was supported by the Soonchunhyang University.

*This article is extended and excerpted from the conference paper presented at fall meeting held by the Korean Battery Society in 2020.

*Corresponding Author : Soon-Ki Jeong(hamin611@sch.ac.kr)

Received January 1, 2021
Revised February 5, 2021
Accepted February 20, 2021
Published February 28, 2021

1. 서론

리튬 이온 전지는 이차전지의 일종으로 에너지밀도가 높고 메모리 효과가 없으며 자기 방전율이 낮다는 장점을 가지고 있다. 이로 인해 다양한 전자기기의 전원으로 폭넓게 사용되고 있지만, 가연성 액체를 전해질로 사용하고 있어 안전성이 취약하다는 문제를 안고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 최근 수계 전해질을 이용하는 이차전지에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-5]. 그 중에서도 아연 이온의 환원 반응이 에너지를 저장하는 반응으로 이용되며, 아울러 아연 이온의 산화 반응이 에너지를 방출하는 반응으로 이용되는 수계 아연 이온 전지는 매력적인 에너지 디바이스로 평가받고 있다[6,7]. 그 이유는 안전성이 높다는 점 이외에도 아연이 지구상에 풍부하게 존재하는 값싼 물질이며 재생이 가능한 무독성 금속으로 환경 친화적인 동시에 저장 및 방출 가능한 전기 에너지의 양이 비교적 크기 때문이다.

수계 아연 이온 전지의 양극 활물질로 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue, PBA)가 유력한 후보 물질로 검토되고 있다. PBA는 두 종류의 전이금속이 시안화물 리간드와의 배위결합을 통해 이루어진 면심 입방 구조의 물질로 자신의 내부에 특정 화학종을 받아들일 수 있는 넓은 3차원 공간을 가지고 있다[8]. 이러한 공간에 전기화학적인 방법에 의해 수화된 상태의 아연 이온을 삽입시킨(환원) 후 가역적으로 빼냄으로써(산화) PBA는 수계 아연 이온 전지의 전극 활물질로서 기능을 하게 된다. 반복적인 전기화학적 산화/환원 반응에 대해서 PBA는 구조적 안정성이 뛰어나며 내부 공간에서 화학종이 확산되는 속도가 빨라 우수한 사이클 특성과 속도 특성을 발현하는 것으로 알려져 있다[9,10].

최근의 연구에 의하면, PBA 물질의 일종인 헥사시아노 철산구리($Cu_4[Fe(CN_6)]_2$)의 충전 및 방전 용량이 전해질 농도에 크게 의존하는 것으로 밝혀졌다[11,12]. 이러한 현상이 나타나는 이유는 명확하게 규명되어 있지 않지만, 활물질 자체가 가지고 있는 고유의 전기화학적 특성을 이해하기 위해서는 전해질이 미치는 영향을 고려할 필요가 있다는 것을 의미한다. 이러한 연구 보고 내용을 기반으로 하여, 본 연구에서는 PBA와 유사한 구조를 가지지만 아직까지 수계 아연 이온 전지의 전극 활물질로서 연구된 적이 없는 헥사시아노 철산철($Fe_4[Fe(CN_6)]_3$, FeHCF) 화합물의 전기화학적 특성에 미치는 전해질 농도의 영향에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 전극 및 전해질 제조

작업 전극은 활물질인 FeHCF 분말(99+%, Sigma Aldrich), 도전재인 카본 블랙(Super P, 99+%, Alfa Aesar)과 흑연 분말, 바인더인 플루오르화 폴리비닐리덴(PVdF, 9 wt%, Sigma Aldrich)을 각각 80:9:2:9의 중량비로 혼합한 후 6시간 동안 약 600 rpm으로 교반하여 생성된 슬러리를 집전체인 탄소 직물 (5% wet proofing, Fuel Cell Earth)에 코팅하여 제조하였다. 상대 전극은 활성탄(-100 mesh, Sigma Aldrich)과 PVdF를 각각 90:10의 중량비로 혼합한 후 작업 전극과 동일한 코팅 공정에 의해 제조하였다. 이렇게 제조된 작업 전극과 상대 전극을 80 ℃의 진공 상태에서 12시간 건조한 후 전위 주사 및 충전-방전 시험에 사용하였다. 전해질 용액은 무수 염화 아연($ZnCl_2$, 98+%, Alfa Aesar)을 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 mol dm^{-3}(M)의 농도가 되도록 탈이온수(HPLC grade, Honeywell)에 용해시켜 제조하였다.

2.2 전위 주사 및 충전-방전 시험

선형 전위 주사(linear sweep voltammetry, LSV)와 순환 전위 주사(cyclic voltammetry, CV) 및 충전-방전 시험은 자체적으로 제작한 3전극 셀을 이용하여 수행하였다. 작업 전극으로 FeHCF를 사용하였고 상대 전극으로는 활성탄을 사용하였으며 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 모든 전기화학적 시험은 0.0-1.2 V 의 전위 범위에서 진행하였다.

2.3 활물질 구조 분석

FeHCF 활물질의 구조 변화는 X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 확인하였다. 다양한 농도의 전해질 용액 중에서 충전과 방전이 진행된 셀을 해체하여 얻어진 작업 전극을 XRD(Rigaku, MiniFlex600, Cu Kα, 40 kV, 15 mA)에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질의 전기화학적 안정성

아연 이온 전지의 전극 활물질로서 FeHCF의 전기화학적 특성을 확인하기 위해서는 +2가의 아연 이온을 함

유한 전해질이 필요하다. 본 연구에서는 염화아연이 용해되어 있는 수용액을 전해질로 사용하였다. 그 이유는 물에 대한 염화아연의 용해도가 매우 높으며 용해 과정에서 아연 양이온(Zn^{2+})과 염소 음이온(Cl^-)으로 쉽게 이온화되기 때문이다. 염화아연 수용액이 전해질로서 기능하기 위해서는 FeHCF 전극이 전자를 주고받는 전기화학 반응이 진행되는 전위 영역에서 분해되지 않고 안정해야만 한다. 따라서 FeHCF 전극에 대한 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여, FeHCF 전극을 작업 전극으로 하여 전해질 용액에 대한 LSV를 실시하였다.

Fig. 1은 다양한 농도의 염화아연 수용액에 대해 LSV를 실시한 결과이다. LSV는 개회로 전위에서 시작하여 전극의 전류가 1.0 mA에 도달할 때까지 양의 전위(전위가 증가하는) 방향으로 주사한 후 10분의 휴지기를 거치고, 그 후 전극에 흐르는 전류가 -1.0 mA에 도달할 때까지 음의 전위(전위가 감소하는) 방향으로 주사하였다. 1.0 M의 전해질 용액에서 얻어진 LSV 곡선은 1.25 V 부근에서 산화 전류가 급격하게 증가하며, -0.2 V 부근에서 환원 전류가 급격하게 증가하는 양상을 나타내었다(Fig. 1(a)). 이것은 전해질 수용액의 분해에 의한 것이다. 즉, 1.25 V 부근에서 시작되는 전류 증가는 전해질 수용액이 분해되며 산소를 발행하는 산화 반응에 기인하는 것이며 -0.25 V 부근에서 시작되는 전류 증가는 수소를 발생하는 환원 반응에 기인하는 것이다. 이러한 산화 반응과 환원 반응이 진행되는 전극의 전위는 전해질 농도에 크게 의존하였다. 산소 발생에 기인하여 산화 전류가 급격히 증가하기 시작하는 전위는 전해질 농도가 증가함에 따라 서서히 양의 전위 방향으로 이동하였다. 한편, 수소발생에 기인하여 환원 전류가 급격히 증가하기 시작하는 전위는 전해질 농도가 증가함에 따라 7.0 M까지는 서서히 양의 전위 방향으로 이동하였지만 9.0 M에서는 7.0 M에 비해 음의 전위 방향으로 이동하였다.

이처럼 산소와 수소 발생 전위가 변하는 요인으로, 전해질 용액 중에 존재하는 수소 이온의 농도에 대응하는 지표인 pH를 고려해볼 수 있다. 일반적으로 전해질 용액의 pH가 감소하면(수소 이온의 양이 많아지면) 산소 및 수소가 발생하는 전위는 양의 전위 방향으로 이동한다고 보고되어 있다[6]. 본 연구에 사용된 전해질 용액의 pH를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 염화아연의 농도가 증가할수록 전해질 용액의 pH는 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, Fig. 1에 나타난 산소 발생 전위의 이동은 pH 변화에 따른 결과로 이해할 수 있다. 그러나 수소 발생 전위의 이동은 pH 변화로는 설명되지 않는다. 따라서 pH 이외에도 수소 발생 반응에 영향을 주고 있는 요인이 있음을 의미하는데 이것이 무엇인지는 명확하지 않으나, 한 가지 추정할 수 있는 것은 FeHCF 전극에 내재되어 있는 고유의 전기화학적 성질이다. 전기화학 반응이란 전해질과 전극 계면에서 전자를 주고받는 반응이므로 수소가 발생하는 전위는 전극을 구성하는 FeHCF 활물질의 전자 상태에 영향을 받을 것임에 틀림없지만, 이와 관련된 보다 구체적인 고찰은 본 연구의 범위를 벗어나는 것이다.

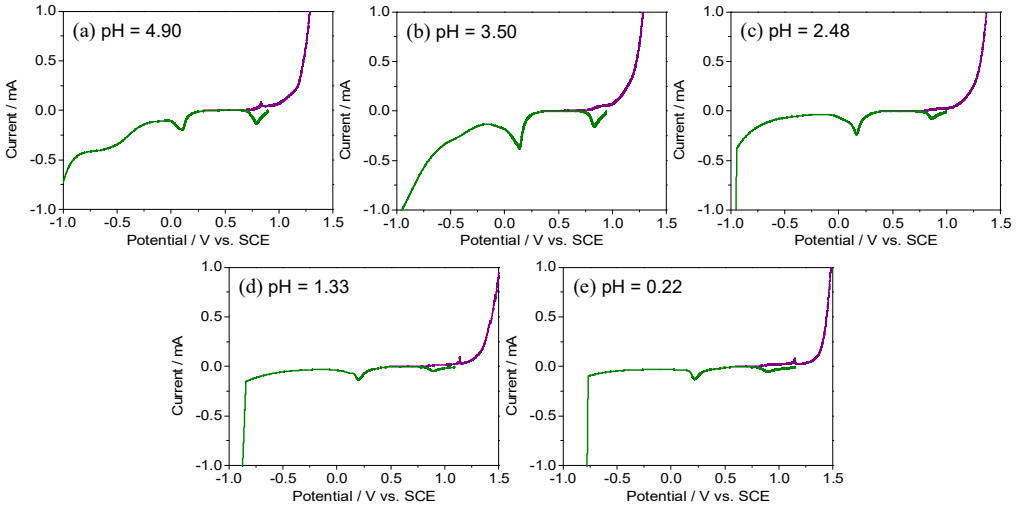

Fig. 1. Linear sweep voltammograms of the FeHCF electrode in (a) 1.0, (b) 3.0, (c) 5.0, (d) 7.0, and (e) 9.0 M $ZnCl_2$ dissolved in water at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} and pH of each solution

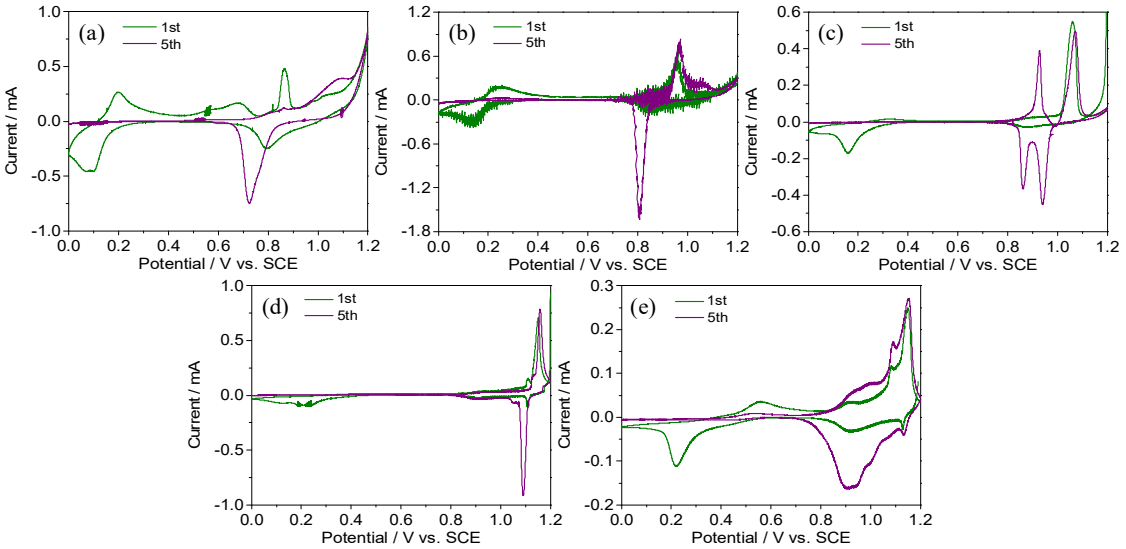

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the FeHCF electrode in (a) 1.0, (b) 3.0, (c) 5.0, (d) 7.0, and (e) 9.0 M $ZnCl_2$ dissolved in water at a scan rate of 0.1 mV s^{-1}

3.2 FeHCF 전극의 전기화학 반응

Fig. 1에 나타낸 LSV 결과로부터 전해질 수용액이 분해되지 않고 FeHCF 전극의 전기화학 반응을 확인할 수 있는 전위 영역을 0-1.2 V로 결정하였다. 이 전위 영역에서 얻어진 FeHCF 전극의 1사이클과 5사이클에서 얻어진 CV 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1.0 M의 전해질 용액에서 얻어진 1사이클의 CV 곡선에서는 0.0-0.3 V의 저전위 영역과 0.6-1.2 V의 고전위 영역에서 각각 가역적인 산화/환원 피크가 관찰된다(Fig. 2(a)).

저전위 영역에서의 반응은 아연 이온이 환원되며 철 원자와 교환된 후 산화 과정에서 탄소 및 질소 원자와 함께 전해질 중에 용출되는 반응이다. 이 반응은 FeHCF 활물질의 열역학적인 구조적 불안정성을 해소시켜 주지만, 자신의 내부에 이온의 이동을 방해하는 결정학적 결함을 생성하는 것으로 알려져 있다[13]. 고전위 영역에서의 반응은 수화된 아연 이온(Zn^{2+})의 삽입/탈리 반응에 대응하는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 수화된 아연 이온이 Fig. 3에 나타낸 FeHCF 활물질의 내부 공간에 삽입(환원)된 후 탈리(산화)되는 반응이 진행되었음을 나타내며, 이것은 FeHCF 전극이 아연 이온 전지의 활물질로서 기능하고 있음을 의미하는 것이다. Fig. 3을 통해 알 수 있듯이, FeHCF 화합물은 3차원 공간상에서 산화수가 +2와 +3인 철 원자를 중심으로 하는 팔면체가 탄소 원자와 질소 원자에 의해 교차되면서 연속적으로 연결되어 있는 결정 구조를 취하며, 자신의 내부에 외부로부터 화학종을 받아들일 수 있는 넓은 공간을 가지고 있다[14]. 이것이 바로 PBA 유사체가 금속이온 전지의 활물질로 주목받고 있는 이유이다.

1사이클에서 저전위 및 고전위 영역에서 진행되는 반응에 의한 상대적인 전류량은 전해질 농도에 크게 의존하였다. 전해질 농도가 증가함에 따라 7.0 M까지는 저전위 영역의 반응에 의한 전류량이 서서히 감소하면서 고전위 영역의 반응에 의한 전류량이 증가하였으며, 9.0 M에서는 3.0 M에서의 거동과 유사한 거동을 나타내었다. 5사이클에서는 저전위 영역의 반응이 거의 일어나지 않는 반면에 고전위 영역의 반응에 의한 전류가 주로 관찰되었다.

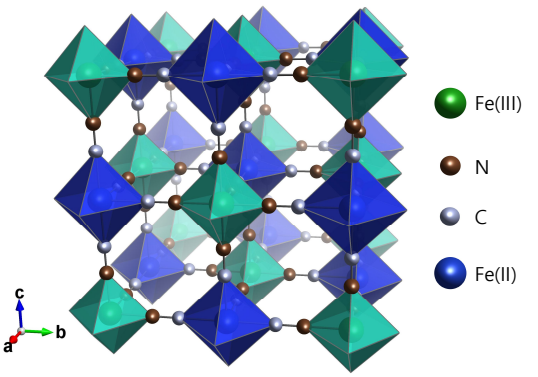

Fig. 3. Crystal structure of FeHCF at room temperature.

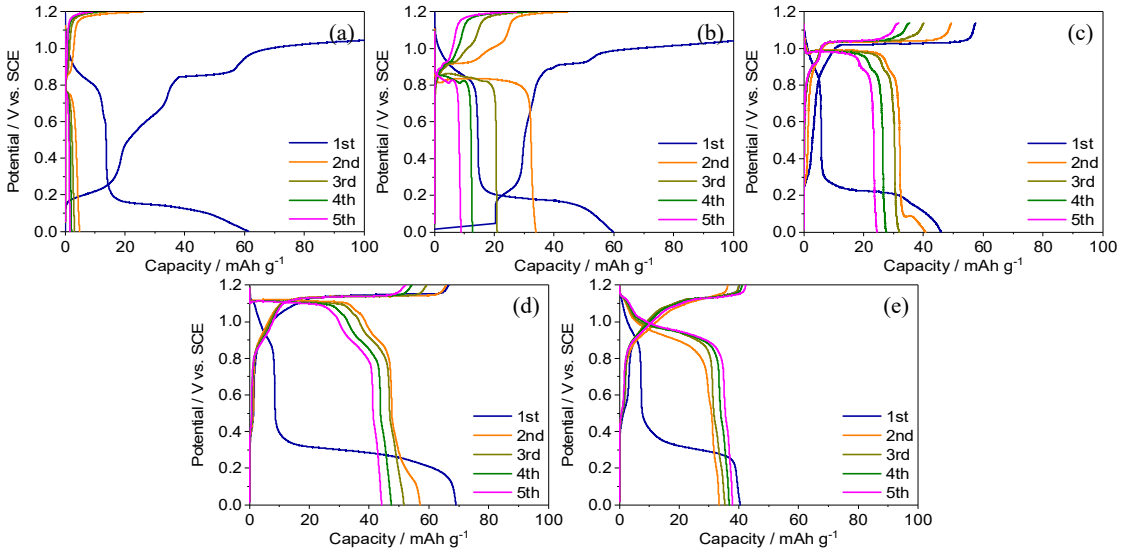

Fig. 4. Charge and discharge curves of the FeHCF electrode in (a) 1.0, (b) 3.0, (c) 5.0, (d) 7.0, and (e) 9.0 M $ZnCl_2$ dissolved in water at 0.1 C.

3.3 FeHCF 전극의 충전-방전 특성

Fig. 2의 CV 결과로부터 아연 이온 전지용 전극 활물질로서 FeHCF 화합물의 적용 가능성이 확인되었다. 이러한 가능성을 기반으로 FeHCF 전극의 충전-방전 특성을 조사하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전해질 농도가 증가함에 따라 7.0 M까지는 용량이 서서히 증가하였으며, 9.0 M에서는 7.0 M에 비해 용량이 감소하였다. 7.0 M까지 용량이 증가하는 것은 Fig. 2의 CV 거동으로부터 예측되는 결과와 일치하는 것이다. 저전위 영역에서의 반응은 FeHCF 활물질의 결정학적 결함을 유발하며 이것은 용량 감소를 초래하게 되는데, 농도가 증가함에 따라 저전위 영역에서의 반응이 감소하므로 7.0 M까지의 용량 증가를 설명할 수 있다. 9.0 M에서의 용량 감소는 농도 증가에 따른 전해질 용액의 점도 증가로 인해 이온 이동에 대한 내부 저항이 크게 증가하면서 저전위 영역에서의 반응 감소 효과를 상쇄시켰기 때문으로 추정된다. 아울러, 9.0 M 전해질 용액에서의 특이한 거동, 즉 2사이클에서 용량이 감소했다가 이후 사이클이 진행될수록 증가하는 거동이 관찰되는데(Fig. 4(e)), 이것 또한 9.0 M 전해질 용액의 높은 점도에 기인하는 것으로 추정된다. 전극 활물질과 전해질이 전자를 주고받기(충전 및 방전 반응이 진행되기) 위해서는 서로간의 물리적 접촉이 필요하다. 그러나 점도가 큰 전해질 용액은 전극에 대한 침투력이 낮으며, 결과적으로 초기 사이클에서는 일부의 전극 활물질과 물리적 접촉이 단절되면서 용량이 손실되었을 가능성이 높다. 이러한 물리적 접촉의 단절은 사이클이 진행됨에 따라 수반되는 활물질의 수축/팽창에 의해 해소가 되면서 용량이 증가하는 것으로 이해할 수 있다.

3.4 FeHCF 전극의 구조적 안정성

FeHCF 전극의 용량 이외에도, 사이클 특성이 전해질 용액의 농도에 크게 의존한다는 것을 Fig. 4의 충전-방전 곡선을 통해 알 수 있다. 전해질 농도가 증가함에 따라 FeHCF 전극은 보다 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 일반적으로 사이클 특성은 활물질의 구조적 안정성에 큰 영향을 받는다. 따라서 전해질 용액의 농도 변화가 사이클 특성에 끼친 영향과 활물질 구조와의 상관성을 알아보기 위하여 5사이클의 충전-방전 반응이 진행된 전극의 XRD 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

결정 구조가 입방정계에 속하는 PBA 물질 내부에 충전 반응에 의해 외부로부터 알칼리 금속 이온이 삽입되면 결정 구조가 비대칭 삼방정계로 변하고, 방전 반응에 의해 삽입된 이온이 빠져나가면 다시 입방정계의 결정으로 되돌아간다고 알려져 있다[13]. 이와 같은 특성은 Fig. 5(e)의 결과와 일치한다. 9.0 M 전해질 용액 중에서 충전 및 방전을 실시한 FeHCF 전극은 반응 전과 비

교하여 XRD 패턴에 거의 변화가 없었다. 반면에 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 M에서 충전과 방전을 실시한 전극의 XRD 패턴에는 변화가 있었으며, 이것은 결정 구조가 변한 것을 의미한다. 따라서 Fig. 4에서 관찰되는 사이클 특성의 열화, 즉 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소하는 것은 결정 구조의 변화와 큰 관련이 있어 보인다. 이처럼 결정 구조의 변화가 저농도의 전해질 용액에서 발생하는 이유는, 아연 이온의 큰 수화 반경에 기인하는 것으로 추정된다. 양전하를 가지는 아연 이온과 물 분자의 산소 원자에 존재하는 비공유 전자쌍 사이에는 정전기적 인력이 작용한다. 따라서 아연 이온은 물 분자에 둘러싸인(수화된) 형태로 전해질 용액 중에 존재하며, 전극에서 진행되는 전기화학 반응에도 수화된 아연 이온이 반응의 개체로 참여하게 된다. 수화된 아연 이온의 형상은 구형으로 간주할 수 있으며 그 반경은 물 분자의 수에 비례하여 증가한다는 것이 라만 분광법을 이용한 연구에 의해 알려져 있다[11,15]. 전해질 용액의 농도가 증가하면 아연 이온의 수가 증가하며, 이것은 1개의 아연 이온에 수화되는 물 분자의 수가 감소하는 것을 의미한다. 따라서 수화된 아연 이온의 반경은 작아지게 되며, 이로 인해 3차원 공간상에서 차지하는 체적 또한 작아지게 된다. 이 경우에 수화된 아연 이온이 FeHCF 활물질 내부로 삽입된 후 탈리되는 반응이 반복적으로 진행되어도 활물질에 가해지는 구조적 스트레스가 크지 않아 결정 구조를 그대로 유지할 수 있는 반면에, 수화 반경이 커지는 저농도에서는 상대적으로 큰 스트레스를 받게 되어 결정 구조가 변하게 되고, 이것이 용량 감소를 유발한 주요 원인이었다는 것을 시사한다.

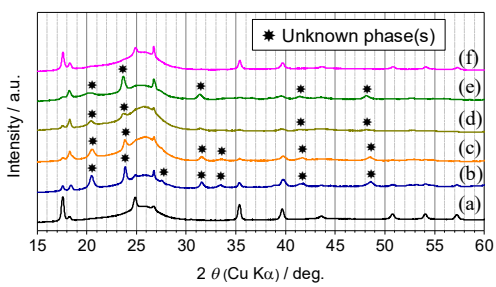

Fig. 5. XRD patterns of the FeHCF electrode (a) before cycling and (b-e) after 5 cycles in (b) 1.0, (c) 3.0, (d) 5.0, (e) 7.0, and (f) 9.0 M $ZnCl_2$ dissolved in water at 0.1 C.

4. 결론

FeHCF 전극은 염화아연 수용액 중에서 아연 이온을 매개체로 이용하여 전기 에너지를 저장한 후 방출하는 성질을 가지고 있음이 확인되었다. 이것은 아연 이온 전지의 전극 활물질로 FeHCF를 이용할 수 있는 가능성이 있음을 의미하는 것이다. FeHCF에 의해 저장 및 방출되는 전기 에너지의 양(충전 및 방전 용량)과 사이클 특성은 전해질 농도에 크게 의존하였다. 고농도의 전해질 용액 중에서 FeHCF 전극은 상대적으로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 전해질 용액 중에 존재하는 아연 이온의 수화 상태, 즉 아연 이온에 배위 결합하는 물 분자의 수가 FeHCF 전극의 용량 및 사이클 특성에 영향을 주었다는 것을 시사하는 것이다.

REFERENCES

[1] Z. Liu, Y. Huang, Y. Huang, Q. Yang, X. Li, Z. Huang & C. Zhi. (2020). Voltage Issue of Aqueous Rechargeable Metal-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews, 49(1),* 180-232.
DOI : 10.1039/C9CS00131J

[2] Q. Liu, Z. Pan, E. Wang, L. An & G. Sun. (2020). Aqueous Metal-Air Batteries: Fundamentals and Applications. *Energy Storage Materials, 27,* 478-505.
DOI : 10.1016/j.ensm.2019.12.011

[3] J. Liu, C. Xu, Z. Chen, S. Ni & Z. X. Shen. (2018). Progress in Aqueous Rechargeable Batteries. *Green Energy & Environment, 1(3),* 20-41.
DOI : https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.10.001

[4] J. O. G. Posada et al. (2017). Aqueous Batteries as Grid Scale Energy Storage Solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68(2),* 1174-1182.

[5] J. O. G. Posada & P. J. Hall. (2014). Multivariate Investigation of Parameters in the Developmentand Improvement of NiFe Cells. *Journal of Power Sources, 262,* 263-269.
DOI : 10.1016/j.jpowsour.2014.03.145

[6] X. Jia, C. Liu, Z. G. Neale, J. Yang & G. Cao. (2020). Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry. *Chemical Reviews, 120(15),* 7795-7866.
DOI : 10.1021/acs.chemrev.9b00628

[7] G. Fang, J. Zhou, A. Pan & S. Liang. (2018). Recent

Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters, 3(10),* 2480-2501.
DOI : 10.1021/acsenergylett.8b01426

[8] F. Grandjean, L. Samainb & G. J. Long. (2016). Characterization and Utilization of Prussian Blue and Its Pigments. *Dalton Transactions, 45,* 18018-18044.
DOI : 10.1039/C6DT03351B

[9] P. Nie et al. (2014). Prussian Blue Analogues: A New Class of Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A, 2(16),* 5852-5857.
DOI : 10.1039/c4ta00062e

[10] S. Wheeler, I. Capone, S. Day, C. Tang & M. Pasta. (2019). Low-Potential Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Manganese Hexacyanochromate. *Chemistry of Materials, 31(7),* 2619-2626.
DOI : 10.1021/acs.chemmater.9b00471

[11] C. Lee & S. Jeong. (2018). Modulating the Hydration Number of Calcium Ions by Varying the Electrolyte Concentration: Electrochemical Performance in a Prussian Blue Electrode/ Aqueous Electrolyte System for Calcium-ion Batteries. *Electrochimica Acta, 265(7),* 430-436.
DOI : 10.1016/j.electacta.2018.01.172

[12] C. Lee & S. Jeong. (2016). A Novel Superconcentrated Aqueous Electrolyte to Improve the Electrochemical Performance of Calcium-ion Batteries. *Chemistry Letters, 45(12),* 2619-2626.
DOI : 10.1021/acs.chemmater.9b00471

[13] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone & M. Pasta. (2018). Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule, 2(10),* 1950-1960.
DOI : 10.1016/j.joule.2018.07.017

[14] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter & A. Ludi. (2018). The Crystal Structure of Prussian Blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.xH_2O$. *Inorganic Chemistry, 16(11),* 2704-2710.
DOI : 10.1021/ic50177a008

[15] C. Lee & S. Jeong. (2015). Raman Spectroscopy for Understanding of Lithium Intercalation into Graphite in Propylene Carbonated-Based Solutions. *Journal of Spectroscopy*, 323649.
DOI : 10.1155/2015/323649

양 은 지(Eun-Ji Yang) [정회원]

· 2021년 2월 : 순천향대학교 에너지시스템학과(공학사)
· 관심분야 : 이차전지
· E-Mail : yuh9971@naver.com

이 상 엽(Sangyup Lee) [정회원]

· 2020년 2월 : 순천향대학교 나노화학공학과(공학사)
· 관심분야 : 이차전지
· E-Mail : q5721773@naver.com

말도나도노잘레스폴(Paul Maldonado Nogales) [정회원]

· 2012년 12월 : Dept. of School of Science and Technology, University of San Simon (공학사)
· 2018년 2월 : 순천향대학교 나노화학공학과(공학석사)
· 관심분야 : 이차전지, 전기화학
· E-Mail : paul_mald@hotmail.com

정 순 기(Soon-Ki Jeong) [정회원]

· 1994년 2월 : 한양대학교 공업화학과(공학사)
· 1996년 8월 : 한양대학교 공업화학과(공학석사)
· 2002년 3월 : 교토대학교 물질에너지화학과(공학박사)
· 2005년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지시스템학과 교수
· 관심분야 : 이차전지, 전기화학
· E-Mail : hamin611@sch.ac.kr