(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0154201
(43) 공개일자 2024년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0050474
(22) 출원일자 2023년04월18일
심사청구일자 2023년04월18일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신복로79번길 14, 103동 703호 (무거동, 무거동롯데캐슬)
쿠마르 라지브
울산광역시 남구 문수로410번길 48, 607호 (신정동)
김정인
울산광역시 남구 삼산로 50, 2017호 (신정동, 신정오펠리움플러스)
(74) 대리인
특허법인태백

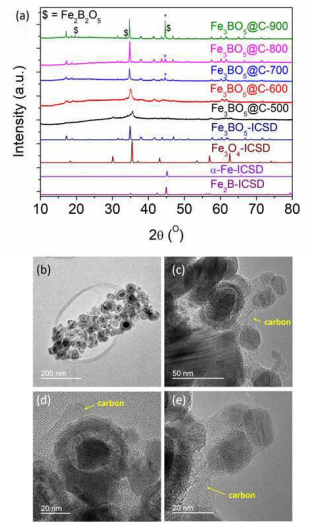
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **탄소가 코팅된 본세나이트를 포함하는 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극**

(57) 요 약

본 발명은 탄소가 코팅된 본세나이트를 포함하는 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음극에 관한 것으로, 상기 음극 활물질은 본세나이트를 포함하는 코어 상에 탄소가 포함된 쉘이 형성됨으로써 최소량의 금속 불순물을 포함하고 잘 형성된 고체 전해질 계면(SEI)을 가지며, 뛰어난 비방전 용량을 나타내어 전기화학 성능이 우수하고, 빠른 충방전이 가능하여 초고속 충전용 이차전지에 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345362489
과제번호 2021R1A6A1A03038858
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 화학산업종합연구소
기 여 율 70/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711185575
과제번호 2021R1A2C1010373
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 분광학적 이론적 연구를 통한 대용량 리튬이차전지용 다가-음이온 기반 양극소재 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345374170
과제번호 2022R1A6C101C732
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(울산화학산업 전주기분석센터)
기 여 율 5/100
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

본세나이트를 포함하는 코어; 및

상기 코어 표면에 코팅된 탄소층을 포함하는 쉘을 포함하는 음극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 본세나이트는 Fe_3BO_5인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소층은 당류가 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 탄소층은 당류가 500 내지 900℃의 온도에서 탄화되어 형성된 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 당류는 수크로스(sucrose), 글루코스(glucose), 아가로오스(agarose) 및 녹말(starch)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 음극 활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 음극 활물질은 구형 또는 막대형이고, 평균 직경은 5 내지 100㎚인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 7

철 전구체, 붕소 전구체 및 당류를 혼합하고 건조시키는 단계; 및

건조된 전구체를 분말화시키고, 500℃ 내지 900℃으로 가열하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 철 전구체는 철(Ⅱ) 옥살레이트 이수화물, 산화철, 및 아세트산철로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 붕소 전구체는 붕산 및 유기보레인(organoborane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 당류는 수크로스(sucrose), 글루코스(glucose), 아가로오스(agarose) 및 녹말(starch)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 건조시키는 단계는 50 내지 150℃의 온도에서 건조하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 가열하는 단계는 당류를 열분해 하여 본세나이트 코어 상에 탄소층을 형성하는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 따른 음극활물질을 포함하는 음극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코어-쉘 형태의 탄소가 코팅된 본세나이트(Fe_3BO_5)를 포함하는 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 음극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 배터리(LIB)는 전기 자동차(EV) 및 휴대용 전자 장치에 매우 중요하다. 결과적으로 시장 수요가 빠르게 증가하고 있다. 현재 전기차는 일반적으로 음극 소재로는 흑연과 실리콘을, 양극 소재로는 올리빈 구조의 $LiFePO_4$(LFP), 코발트와 니켈 기반의 층상 산화물(LCO, LMC, NCA 등) 및 스피넬 구조(LMO, LNMO 등)를 사용한다. 이러한 물질의 비용량을 증가시키는 것을 목표로 하는 기술적 진보는 이론적 한계에 도달하였다. 현재 배터리 팩은 20분 이내에 충전 가능하나(3 C-rate), 앞으로는 충전 시간을 줄여야 한다.

[0003] 초고속 충전 및 방전은 일반적으로 전극 재료 및 전해액의 수명에 해를 끼쳐 셀의 안정성을 저하시킨다. Li의 도금 문제도 심각하다. 이러한 문제는 배터리 성능 및 수명 저하를 초래한다. 또한, 고속 충방전 프로토콜을 유지할 수 있는 몇 가지 전극 재료만 알려져 있다. 음극 재료는 수백 번의 충전-방전 사이클에 걸쳐 최소 10번의 C-rate를 견딜 것으로 예상된다. 기술적인 문제는 급속 충전을 위해 흑연과 실리콘 음극을 사용하는 데 있다.

[0004] 흑연은 낮은 C-rate에서 안전하고 우수한 음극 재료로 사용되며, 쉽고 확립된 제조 프로토콜을 사용한다. 그러나 특히 충전 과정에서 음극으로써의 흑연은 높은 C-rate에서 열악한 성능을 나타내므로 미래의 장기 급속 충전 및 방전 배터리에 사용할 수 없다. 실리콘은 높은 비용량으로 인해 흑연보다 더 나은 성능을 발휘할 것으로 예상된다. 그러나 마이크론 크기의 실리콘 입자에 대한 높은 C-rate에서의 성능 또한 좋지 않다. 실리콘 음극에 대한 지속적인 연구는 상용화 전에 이러한 문제를 극복하는 것을 목표로 한다. 실리콘 기반 음극의 긴 사이클링 및 높은 C-rate 성능을 개선하기 위해 나노 구조화, 그래핀/그래파이트 또는 Mxene의 복합체가 일반적으로 사용된다. 그럼에도 불구하고 실리콘 음극은 연속적인 충전-방전 사이클 동안 높은 부피 팽창으로 인해 빠른 용량 감소로 이어진다. 따라서 안전하고 안정적이며 초고속 C-rate가 가능한 대체 음극 소재를 찾고 있다.

[0005] 리튬(Li)의 제한된 자원에 비해 비용이 훨씬 저렴하고 쉽게 접근할 수 있는 소듐(Na)으로 인해 LIB와 유사한 작업 화학을 가진 소듐 이온 배터리(SIB)도 광범위하게 조사되었다. 층상 전이금속 산화물, 폴리음이온, 프러시안 블루 유사체 등과 같은 여러 유형의 음극 재료가 사용되지만 소듐 이온(Na^+)의 더 큰 이온 반경으로 인해 적합한 음극의 병목 현상이 있다. 이 중에서 하드 카본, 소프트 카본 및 금속 산화물이 조사되었지만 낮은 효율성, 낮은 주기성 및 안정성 문제로 인해 기대에 미치지 못하여 SIB에서 실제 적용 가능성이 제한된다. 전이금속 붕산염, 특히 $FeBO_3$, Fe_3BO_6 및 Fe_3BO_5와 같은 철 기반의 전이금속 붕산염은 LIB 및 SIB 모두에 대해 경제적이고 안

정적인 전환 유형 음극 물질인 것으로 나타났다. 이러한 음극의 상대적으로 작은 부피 팽창은 배터리 사이클 동안 높은 안정성을 보장한다. 1997년에 LIB의 대체 음극 물질로 붕소를 포함하는 주석 기반 복합 산화물이 최초로 소개됐다. $FeBO_3$는 초기에 700 mAh g^{-1}의 가역 방전 용량을 보였지만 20 사이클 내에서 급격한 용량 감소를 보였다. Fe_3BO_6는 100 mAh g^{-1}의 전류 밀도에서 초기 가역 비용량이 1192 mAh g^{-1} 및 708.3 mAh g^{-1}인 LIB 및 SIB 모두에 대해 효과적인 음극으로 확인됐다. Fe_3BO_5은 C/20 속도(36.4 mA g^{-1})에서 0.75 및 3.0V의 전압 창에서 순환될 때 LIB에 대해 345 mAh g^{-1}의 초기 방전 용량을 제공한다. Fe_3BO_5는 Ar/H_2에서 Fe_3BO_6를 환원시켜 합성했는데, 이는 초기 사이클 동안 654.7 mAh g^{-1}의 가역 비용량(전류 밀도 100 mA g^{-1})과 만족스러운 안정성을 나타냈다. 그러나 Fe_3BO_5의 추가 환원은 금속 불순물을 생성할 수 있다. 또한, 전극 소재의 탄소 코팅은 우수한 동역학으로 인해 용량을 향상시킬 뿐만 아니라 장기 안정성을 제공할 것으로 기대된다. 졸-겔 방법으로 탄소 코팅된 Fe_3BO_5을 합성하고 50 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 SIB에 대해 ~470 mAh g^{-1}의 가역 용량을 달성했다. 졸-겔법과 화학 기상 증착(CVD) 기술을 결합하여 초박형 탄소 코팅 Fe_3BO_6을 제조하는 경우 -40~60℃의 넓은 온도 범위에서 작동하는 모든 환경에서 SIB의 음극으로써 사용할 수 있다. 하프 전지 구성에서는 50 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 548 mAh g^{-1}의 가역 비용량을 전달했다. 그러나, 전환 유형 음극에 공통적인 기능인 초기 방전 사이클과 비교하여 가역적 사이클 동안 비가역적 용량 손실이 있음을 확인했다. 또한, 붕산염 기반 음극 재료의 급속한 용량 감소 문제는 여전히 해결되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2010-0019105호(2010.02.18. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 금속 불순물을 적게 포함하고, 잘 형성된 고체 전해질 계면(SEI)를 갖는 코어-쉘 형태의 탄소가 코팅된 Fe_3BO_5을 포함하는 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 음극을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 본세나이트를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 코팅된 탄소층을 포함하는 쉘을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 철 전구체, 붕소 전구체 및 당류를 혼합하고 건조시키는 단계; 및 건조된 전구체를 분말화시키고, 500℃ 내지 900℃로 가열하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 상기 서술한 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 음극 활물질은 본세나이트를 포함하는 코어 상에 탄소가 포함된 쉘이 형성됨으로써 최소량의 금속 불순물을 포함하고 잘 형성된 고체 전해질 계면(SEI)을 가지며, 뛰어난 비방전 용량을 나타내어 전기화학 성능이 우수하고, 빠른 충전 및 방전이 가능하여 초고속 충전용 이차전지에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질(Fe_3BO_5@C-600)의 X선 회절(XRD) 패턴(a), 투과전자현미경(TEM) 이미지(b) 및 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 이미지(c-e)이다.

도 2는 본 발명의 비교 예의 음극 활물질인 Fe_3BO_5-bare-600(a), Fe_3BO_5@C-500(b) 및 Fe_3BO_5@C-900(c)의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 3는 본 발명에 따른 음극 활물질의 열중량 분석(TGA) (검은색 실선) 및 시차 주사 열량 측정법(DSC) (파란색 점선) 곡선이고, (a)는 Fe_3BO_5@C-600, (b)는 Fe_3BO_5@C-700 및 (c)는 Fe_3BO_5@C-900의 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 음극 활물질(Fe_3BO_5@C-600)의 저파수 영역의 라만 스펙트럼(a) 및 탄소의 적합 라만 스펙트럼(b)이다.

도 5는 Fe3BO5@C-600 분말 샘플의 (a) Fe2p, (b) B1s, (c) O1s 및 (d) C1s의 고해상도 XPS이다.

도 6은 Fe_3BO_5@C-600 분말 샘플 및 새로운 전극의 FTIR 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명에 따른 음극 활물질에 대한 CV 스캔 결과 및 초기 리튬화에 대한 방전 곡선과 음극 활물질의 첫 번째 사이클에 대한 충전-방전 곡선을 비교한 결과이다: (a) Fe_3BO_5@C-600, (b) Fe_3BO_5-bare-600, (c) Fe_3BO_5@C-700, (d) Fe_3BO_5@C-600, (e) Fe_3BO_5-bare-600, (f) Fe_3BO_5@C-700의 결과이다.

도 8은 본 발명에 따른 음극 활물질의 0.05 A g^{-1}에서 첫 번째 사이클의 dQ/dV 플롯이다: (a) Fe_3BO_5@C-600, (b) Fe_3BO_5-bare-600, (c) Fe_3BO_5@C-700의 결과이다.

도 9는 서로 다른 전위로 사이클된 전극의 ex-situ XRD 패턴이다(a). 초기 방전을 한 전극(b), 처음 0.05V로 방전된 전극(c) 및 3V로 충전된 전극(d)에 대한 가능한 여러 상에 해당하는 ICSD 패턴과의 피크를 비교한 결과이다.

도 10은 3V에서 충전 후 0.05V에서 방전(1 cycle)한 전극의 (a) Li1s, (b) B1s, (c) Fe2p 및 (d) F1s의 고해상도 XPS 결과이다.

도 11의 (a)는 새로운 코인 셀의 OCV에서 Fe_3BO_5@C-600에 대한 나이퀴스트 임피던스 플롯이고, 주파수 범위는 1 MHz~0.1 Hz이고, 진폭은 100 mV이다. (b)는 저주파 영역에서 Z' 대 $\omega^{-1/2}$의 선형 맞춤(linear fit)이다.

도 12의 (a)는 Fe_3BO_5@C-600에 대한 서로 다른 스캔 속도에서 CV이고, (b)는 0.5 mV/s의 CV 스캔 속도에 대한 정전 용량 기여도를 보여주는 플롯이고, (c)는 스캔 속도의 함수로서 용량성 및 확산 기여도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 13의 (a)는 서로 다른 C-rate에서 합성된 물질의 특정 방전 용량이고, (b)는 1 CV 사이클(첨가제 없음) 후 새 셀에서 1 A g^{-1}의 높은 C-rate에서 장기 사이클링 테스트의 결과이다.

도 14의 (a)는 서로 다른 C-rate에서 흑연의 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이고, (b)는 0.05 A g^{-1}에서의 충전-방전 프로파일, (c)는 0.05 A g^{-1}에서 dQ/dV 플롯이며, (d)는 1 및 5 A g^{-1}에서 장기 사이클링 동안의 방전 용량 그래프이다. 셀은 본세나이트 샘플과 동일한 조건에서 제작되었다.

도 15는 본 발명에 따른 음극 활물질의 충전-방전 프로파일 및 이에 해당하는 dQ/dV 플롯이다: 1M $LiPF_6$ 전해액(첨가제 없음)을 사용하여 1 A g^{-1}에서 장기 사이클성 테스트 동안 (a) Fe_3BO_5@C-600, (b) Fe_3BO_5-bare-600 및 (c) Fe_3BO_5@C-700의 충전-방전 프로파일 결과이고, (d) Fe_3BO_5@C-600, (e) Fe_3BO_5-bare-600 및 (f) Fe_3BO_5@C-700의 dQ/dV 플롯이다.

도 16의 (a)는 전해액 첨가제를 사용하거나 사용하지 않은 음극 활물질(Fe_3BO_5@C-600)의 1 A g^{-1}에서 장기 사이클성 테스트 결과이고, (b)는 2번째(점선) 및 100번째(실선) 사이클에 대한 dQ/dV 플롯이며, (c)는 음극 활물질 상의 SEI 층 형성을 나타내는 모식도이다.

도 17은 FEC가 없는 경우(a) 및 전해액 첨가제로써 13 wt.% FEC가 있는 경우(b)의 초고 C-rate에서 Fe_3BO_5@C-600 샘플에 대한 방전 비용량(색칠된 기호) 및 쿨롱 효율(빈 기호)에 대한 플롯이다. 또한 (c)는 FEC가 없는 경

우, (d)는 전해액 첨가제로써 13 wt.% FEC가 있는 경우의 dQ/dV 플롯이다.

도 18은 FEC가 없는 새로운 셀(a) 및 전해액 첨가제로써 13 wt.% FEC가 있는 새 셀(b)에 대해 측정된 5 A g^{-1} C-rate에서의 장기 사이클성 테스트 결과이다. 색칠된 기호는 특정 방전 용량을 나타내고 빈 기호는 쿨롱 효율을 나타낸다. 또한 (c)는 FEC가 없는 경우, (d)는 전해액 첨가제로써 13 wt.% FEC가 있는 경우의 5 A g^{-1}에서 장기 사이클성 테스트 중 선택된 몇 가지 사이클의 dQ/dV 플롯이다.

도 19는 5 A g^{-1}에서 테스트한 다양한 사이클 동안 FEC가 없는 셀(a) 및 FEC 첨가제가 있는 셀(b)에 대한 EIS 플롯이다. (C)는 장기 사이클링 동안 SEI의 변화 과정과 셀의 저항을 나타내는 도식이다.

도 20의 (a)는 XRD 패턴이고, (b)는 250번째 및 300번째 사이클에 대한 XRD 패턴의 10~40° 부근을 확대하여 B이 포함된 여러 상과의 비교를 한 그래프이다. (c)는 5 A g^{-1} 에서 다양한 사이클 동안 실행한 전극의 FTIR(ATR) 도면이다. (d) 및 (e)는 FTIR 스펙트럼의 확대한 도면이다.

도 21은 Fe_3BO_5@C-500, Fe_3BO_5@C-600 및 Fe_3BO_5@C-700 샘플에 대한 5 A g^{-1}에서 장기 사이클성의 비교이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0015] 본 발명의 발명자들은 고체상(solid-state) 방법으로 제조된 코어-쉘 형태의 탄소 코팅 본세나이트(Fe_3BO_5@C) 시료의 결정학적 상 조성 및 전기화학적 성능에 대한 합성 온도의 영향을 연구했고, 더 낮은 온도에서 제조된 음극 활물질은 이전과 비교하여 훨씬 더 나은 C-rate 성능과 장기 주기성을 보여준다. 이러한 연구에서 발명자들은 본세나이트 음극이 20 A g^{-1} (~27.5 C)만큼 높은 초고속 C-rate를 견딜 수 있는 합성 효과를 연구하여 빠른 충전 및 방전 리튬 이온 배터리(LIB)에 대한 기능을 입증하였다.

[0017] 본 발명은 본세나이트를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 코팅된 탄소층을 포함하는 쉘을 포함하는 음극 활물질를 제공한다.

[0018] 상기 음극 활물질은 리튬 이온 배터리의 음극에 활용될 수 있다.

[0019] 상기 본세나이트는 Fe_3BO_5일 수 있다.

[0020] 상기 탄소층은 당류가 탄화되어 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소층은 당류가 500 내지 900℃, 500 내지 800℃ 또는 500 초과 내지 700℃ 미만의 온도에서 탄화되어 형성된 것일 수 있다. 상기와 같은 온도에서 가열함으로써 본세나이트 입자의 코어 상에 탄소층이 균일하게 코팅될 수 있다.

[0021] 상기 탄소층의 평균 두께는 1 내지 30nm, 1 내지 20nm 또는 3 내지 15nm일 수 있다.

[0022] 상기 당류는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 아가로오스(agarose) 및 녹말(starch)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 음극 활물질은 구형 또는 막대형이고, 평균 직경은 5 내지 100 nm 또는 5 내지 50 nm이고, 막대형인 경우, 평균 길이는 5 내지 100 nm이다.

[0024] 상기 음극 활물질은 0.1 ~ 2 A/g의 전류밀도에서 800 내지 1100 mAh/g 또는 800 내지 1000 mAh/g의 가역 비방전 용량을 나타낼 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 철 전구체, 붕소 전구체 및 당류를 혼합하고 건조시키는 단계; 및 건조된 전구체를 분말화시키고, 500 내지 900 ℃로 가열하는 단계를 포함하는 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 상기 철 전구체는 철(Ⅱ) 옥살레이트 이수화물, 산화철, 및 아세트산철로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 붕소 전구체는 붕산 및 유기보레인(organoborane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 당류는 수크로스(sucrose), 글루코스(glucose), 아가로오스(agarose) 및 녹말(starch)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0030] 상기 철 전구체, 붕소전구체 및 당류는 10 : 0.5~2 : 0.5~1.5 또는 10 : 0.7~1.5 : 0.7~1.2의 중량비율로 혼합할 수 있다.

[0031] 상기 건조시키는 단계는 50 내지 150 ℃의 온도에서 건조할 수 있다. 구체적으로, 상기 건조시키는 단계는 50 내지 150℃ 또는 70 내지 100℃의 온도에서 10 내지 20 시간 또는 10 내지 15시간 동안 건조하여 전구체를 제조할 수 있다.

[0032] 상기 가열하는 단계는 건조된 전구체는 분말화시키고 관 퍼니스에서 500 내지 900 ℃, 500 내지 800℃ 또는 500 초과 내지 700℃ 미만의 온도로 가열하여 당류를 탄화시켜 본세나이트 입자의 코어 표면에 탄소층을 형성할 수 있다.

[0033] 상기 가열하는 단계는 당류를 열분해 하여 본세나이트 코어 상에 탄소층을 형성할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 서술한 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.

[0036] 상기 음극은 상기 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 기재 상에 코팅하여 제조한 것일 수 있다.

[0037] 상기 도전재, 바인더 및 기재는 리튬 이차 전지에 사용하는 것이라면 제한하지 않는다.

[0039] 이하에서는 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0041] **<실시 예>**

[0042] 탄소가 코팅된 본세나이트(Fe_3BO_5@C)는 500℃, 600℃, 700℃, 800℃ 및 900℃의 다섯 가지 온도에서 고체상 방법(solid-state method)으로 합성되었다. 구체적으로, 화학량론적 양의 철(Ⅱ) 옥살레이트 이수화물(10.903g, 99%, Junsei), 붕산(1.243g, 99.5%, Kanto Chemical)를 사용하였다. 탄소 코팅을 위해 1.08g의 분말 수크로스(Junsei)를 상기 전구체와 함께 첨가하였다. 상기 화합물들을 지르코니아 병에서 아세톤과 함께 2시간 30분 동안 볼 밀링 한 다음 뜨거운 공기 오븐에서 80℃의 온도로 밤새 건조하여 전구체를 제조하였다. 건조된 전구체를 막자사발과 유봉으로 분말화하고 알루미나 보트에 넣었다. 그런 다음 전구체를 5시간의 합성 시간 동안 5℃/min의 램프 속도로 느린 아르곤(Ar) 흐름이 있는 관 퍼니스(tube furnace)에서 각각 500℃, 600℃, 700℃, 800℃ 및 900℃의 온도로 가열하였다. 퍼니스를 상온으로 냉각한 후 음극 활물질을 수집하고 글러브 박스에 보관하였다. 시료는 각각 500℃, 600℃, 700℃, 800℃ 및 900℃의 합성 온도에 해당하는 Fe_3BO_5@C-500, Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5@C-700, Fe_3BO_5@C-800 및 Fe_3BO_5@C-900으로 표시하였다.

[0044] **<비교 예 1>**

[0045] 비교를 위해 추가적으로 수크로스를 첨가하지 않은 본세나이트 시료를 600℃의 온도에서 합성한 것을 제외하고는 실시 예 1과 동일하게 음극 활물질을 제조하였고 'Fe_3BO_5-bare-600'으로 표시하였다.

[0046] **<비교 예 2>**

[0047] 더 낮은 온도인 500℃에서 합성한 것을 제외하고는 실시 예 1과 동일한 방법으로 순수한 상의 음극 활물질을 합성하는 것은 자연 발화성으로 인해 실패하였다. 음극 활물질 시료의 일부는 관 퍼니스에서 꺼낼 때 자발적으로 발화하여 갈색 산화철을 형성하였다. 이는 발화성이 있는 것으로 알려진 초소형 철 나노입자에 대한 부적절한

탄소 코팅 때문으로 보인다.

[0049] **<실험 예 1>**

[0050] 본 발명에 따른 음극 활물질의 형태 및 물리적·화학적 특성을 확인하기 위해서, 상기 실시 예 1에서 제조한 음극 활물질을 대상으로 투과전자현미경(TEM) 및 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)으로 촬영하였고, X선 회절(XRD) 분석, 열중량 분석(TGA), 시차 주사 열량법(DSC), 라만 분광, X선 광전자 분광법(XPS) 및 퓨리에 변환 적외선 분광기(FTIR) 실험을 수행하였으며, 그 결과는 도 1 내지 도 6에 나타냈다.

[0051] 도 1은 실시 예 1에서 제조한 음극 활물질의 X선 회절(XRD) 패턴(a), 투과전자현미경 이미지(b) 및 고해상도 투과전자현미경 이미지(c-e)이다. 도 1의 (a)를 살펴보면, 본세나이트 상(Fe_3BO_5 or $2FeO \cdot FeBO_3$)이 음극 활물질 시료에서 우세한 것을 확인하였다. 비교를 위해 Fe_3BO_5(ICSD 코드: 154497), α-Fe(ICSD 코드: 14754) 및 Fe_2B(ICSD 코드: 391328)에 대해 ICSD 데이터베이스에서 수집한 표준 XRD 패턴을 포함하고 있다.

[0052] 수크로스 열 분해 동안 Fe_3BO_5 입자에 탄소 코팅이 제자리에서(in situ) 형성되었다. 더 높은 온도에서 α-Fe 및 Fe_2B의 불순물 상에 해당하는 브래그 피크가 더 강해지는 것을 확인하였다. 600℃의 온도에서 제조한 음극 활물질은 넓은 XRD 피크를 가져 상대적으로 무정형 구조를 갖는 것을 확인하였다. 불순물 피크는 600℃에서 제조한 음극 활물질에서 확인할 수 없다. 더 높은 온도에서는 음극 활물질의 결정도가 증가하지만 더 많은 불순물 상이 형성되었다. 고온에서 수크로스의 열분해 동안 탄소층의 형성과 동시에 탄소열 환원이 일어나 본세나이트가 금속상(즉, α-Fe 및 Fe_2B)으로 전환되는 것을 알 수 있다. 불순물은 900℃에서 가장 높았다. Fe_3BO_5@C-900의 경우 피로붕산철($Fe_2B_2O_5$)의 추가 단계가 나타났다. 탄소 코팅이 없는 Fe_3BO_5의 XRD 패턴은 도 2의 (a)에 나타냈다. Scherrer 방정식으로부터 평가된 결정자 크기는 Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5-bare-600 및 Fe_3BO_5@C-700 시료에 대해 각각 16, 38 및 44 nm인 것을 확인하였다. 도 1의 (b), (c), (d) 및 (e)를 살펴보면, Fe_3BO_5@C-600의 코어-쉘 구조를 확인할 수 있고, 대부분의 입자는 구형인 것을 알 수 있다. 탄소 코팅의 평균 두께는 9.5 nm로 나타났다.

[0053] 실시 예에서 제조된 음극 활물질 시료의 열중량 분석(TGA) 및 시차 주사 열량법(DSC) 곡선을 도 3에 나타냈다. TGA 결과는 소량의 물리적으로 흡수된 H_2O 및 CO_2의 제거로 인해 저온 영역(200℃ 미만)에서 초기에 약간의 무게 손실을 확인하였다. Fe_3BO_5@C-600 및 Fe_3BO_5@C-700의 경우 300~350℃ 및 610℃에서 두 개의 피크(humps)이 나타났다. 이러한 피크는 Fe^{2+}(FeO)에서 Fe^{3+}(Fe_3O_4 및 Fe_2O_3)로의 산화에 의한 것이다. 탄소층의 연소로 인해 330~650℃ 범위에서 중량%의 급격한 감소가 있었다. Fe^{2+} 산화와 탄소 연소의 온도 범위가 겹치므로 탄소 함량을 추정하는 것은 간단하지 않다. DSC 곡선은 Fe_3BO_5@C-600 음극 활물질 시료의 경우 약 278℃, 377℃, 414℃ 및 640℃에서 발열 피크를 나타내고, Fe_3BO_5@C-700 음극 활물질 시료의 경우 232℃, 331℃, 398℃, 431℃ 및 637℃에서 약간 이동하였다. 더 낮은 온도는 Fe^{2+} 산화의 초기 시작을 나타내며, 이는 노출될 수 있는 더 많은 양의 금속 불순물 때문일 것이다. 합성 온도가 높을수록 더 높은 온도에서 연소가 일어나기 때문에 흑연화 탄소층이 더 잘 형성되었다. 매우 많은 양의 금속 불순물을 포함하는 Fe_3BO_5@C-900의 경우 Fe(0) 및 Fe^{2+}의 산화가 매우 심하며 지속적으로 증가하는 TGA 곡선을 확인하였다. 도 4의 라만 스펙트럼을 살펴보면, 대표적인 Fe_3BO_5@C-600 시료는 D($1333cm^{-1}$) 및 G($1592cm^{-1}$) 피크가 관찰되어 시료에 무질서한 탄소의 존재를 확인하였다. 여러 개의 D 피크와 하나의 G 피크를 피팅한 후 IG/ID 비율을 평가한 결과 0.214로 결함 탄소가 많은 것으로 나타났다. Fe-O 및 Fe-B-O와 관련된 진동에서 발생하는 낮은 파동수($1000cm^{-1}$ 미만)에서 여러 피크가 관찰될 수 있다.

[0054] 또한, Fe_3BO_5@C-600 샘플의 원소 조성과 그 원소의 산화 상태, 특히 Fe를 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS) 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타냈다. 도 5를 살펴보면, $Fe2p^{3/2}$ 스펙트럼은 각각 710.4eV 및 713.1eV의 두 피크로 디컨볼루션될 수 있는 반면, $Fe2p^{1/2}$의 피크는 또한 두 개의 피크(723.7 및 725.7eV)로 디컨볼루션되어 Fe^{2+} 및 Fe^{3+}의 존재를 입증할 수 있다. 금속 불순물은 발견되지 않았다. B1s 스펙트럼은 각각 B-C 및 금속 붕산염에 해당하는 188.7 및 191.4 eV에서 두 개의 피크를 보여준다. O1s 피크는 각각 Fe-O, B-O, C=O

및 O-C=O에 해당하는 530.2, 531.2, 531.8 및 533.2 eV의 피크이다.

[0055] Fe_3BO_5@C-600 분말 샘플의 FTIR 스펙트럼은 도 6에 나타냈고, 도 6을 살펴보면, 687, 921, 1036 및 1264 cm^{-1}에서 BO_3에 대한 굽힘 및 스트레칭 진동에서 비롯된 일부 피크를 보여준다. FeO의 피크는 일반적으로 600 cm^{-1} 미만에서 발견되지만, 이 값 이하의 데이터 품질은 해당 기기에서 좋지 않게 측정되었다.

[0057] **<실험예 2> 전기화학적 특성**

[0058] 본 발명에 따른 음극 활물질의 전기화학적 특성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조한 음극 활물질을 대상으로 CV 스캔, 충전-방전 프로파일, 비방전 용량, 긴 사이클성 테스트 등의 실험을 통해 전기화학적 특성을 확인하였으며, 그 결과는 도 7 내지 도 21에 나타냈다.

[0059] Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5-bare-600 및 Fe_3BO_5@C-700의 전기화학적 성능은 하기와 같이 실험하였다. 도 7의 (a) 내지 (c)를 보면, 0.05 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 첫 번째 및 두 번째 사이클에 대한 순환 전압전류도(CV)의 결과이다. 전환형 음극(anode)의 경우에서 일반적으로 관찰되는 것과 같이 첫 번째 사이클은 1V 미만의 액체 전해질 분해를 동반하여 입자에 표층 고체-전해질 계면(SEI) 코팅을 형성하였다. 전해액 내의 $LiPF_6$가 LiF로 분해되어 SEI의 주요 부분을 구성하는 것으로 나타났다. 후속 사이클의 경우, 전위 창(potential window)에서 두 개의 산화 피크(1,47 및 2.1 V)와 두 개의 환원 피크(0.84 및 1.5 V)가 관찰되었다.

[0060] 도 8은 0.05 A g^{-1}의 속도에서 가역 충전-방전 사이클에 대한 dQ/dV 플롯의 결과이다. 도 8에서 ~1.47V 및 ~0.84V의 산화 환원 피크를 FeO 및 중간 철 산화물에 할당할 수 있다. 다른 산화 환원 피크 세트(즉, ~1.5V 및 2.1V)는 본세나이트 상(Fe_3BO_5)의 가역적 리튬화 및 탈리튬화 동안 형성되었다. 초기 사이클에 대한 이들 시료의 충전-방전 사이클은 도 7의 (d) 내지 (f)에 나타냈다. Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5-bare-600 및 Fe_3BO_5@C-700은 각각 1263, 1164 및 955 mAh g^{-1}(0.05 A g^{-1} 전류 밀도에서)의 높은 초기 비방전 용량을 나타냈다. 모든 시료는 다음 사이클에서 비가역적인 용량 손실을 나타냈는데, 이는 이러한 전환형 음극에서 공통적인 현상이다. 전류 밀도 0.05 A g^{-1}에서 Fe_3BO_5@C-600 시료의 가역 비전하 및 방전 용량은 각각 946 및 976 mAh g^{-1}인 것을 확인하였다. Fe_3BO_5-bare-600 시료의 경우, 전류 밀도 0.05 A g^{-1}에서 가역 비전하 용량은 각각 848 및 859 mAh g^{-1}인 것을 확인하였다. Fe_3BO_5@C-700 시료는 전류 밀도 0.05 A g^{-1}에서 가역 비전하 및 방전 용량은 각각 724 및 770 mAh g^{-1}인 것을 확인하였다.

[0061] 충전 및 방전 과정 동안 형성된 상과 가능한 반응 메커니즘을 확인하기 위해 Fe_3BO_5@C-600 샘플에 대한 전극의 ex-situ XRD을 수행하였고, 그 결과는 도 9(a)에 나타냈다. 도 9(a, b)에서 볼 수 있듯이 새 전극에는 Fe_3BO_5가 포함되어 있다. 셀이 처음 0.05V로 방전되면 Li_3BO_3 및 Li_2O에 해당하는 Bragg 피크를 관찰할 수 있다. 방전 과정에서 Fe 기반 상은 Fe로 환원되는 반면, 충전 과정에서는 상이 완전히 비정질이 되어 형성된 상을 확인할 수 없다. Fe_3BO_5 상은 가역 사이클링 동안 더 이상 유지되지 않고 비정질 또는 나노결정 Fe 기반 상(FeO 및/또는 Fe_2O_3 및 $FeBO_3$)과 Li 기반 상 사이의 전환형 반응의 형태로 발생한다. 그러나 명확한 기계적 세부 사항은 식별할 수 없다. XRD 결과에서 Li_2O와 Li_3BO_3 모두 Fe와의 반응에 참여하는 것이 확실하다. 셀이 다시 0.05V로 방전되면 초기 방전 단계보다 피크 강도가 낮지만 Li_3BO_3 및 Li_2O 상이 다시 나타난다. 불완전한 반응으로 인해 일부 FeO 및 $FeBO_3$ 상이 남을 수 있지만 XRD 패턴의 비정질 특성으로 인해 구분할 수 없었다.

[0062] 0.05V로 방전된 전극의 XPS 데이터 플롯은 도 10에 나타냈다. Fe^{2+} 및 Fe^{3+}의 산화 상태를 포함하는 상과 함께 금속성 Fe의 존재를 볼 수 있다. Fe(0)으로의 완전한 전환이 일어나지 않았음을 확인할 수 있다. B1s 스펙트럼은 주요 B 함유 상이 Li_3BO_3인 반면, 소량의 B_2O_3도 형성될 수 있음을 나타낸다. LiF의 존재(도 10 (a,d))는 SEI 층의 형성을 확인시켜준다. 그러나 충전 상태 전극의 XPS 데이터는 유용하지 않았는데, 아마도 비정질상에서 생성된 신호의 강도가 낮았기 때문이다. 문헌과 ex-situ XRD 및 XPS 결과를 기반으로 아래에서 논의되는 가능한

반응 메커니즘을 공식화할 수 있다. Fe_3BO_5는 $2FeO \cdot FeBO_3$로도 표현될 수 있으므로 Li_2O 및 Li_3BO_3 상을 생성하는 두 개의 개별 반응 형태로 발생하는 리튬화 반응을 고려할 수 있다(식(i) 및 식(ii)).

[0063] 하기 식 1을 고려하면, Fe_3BO_5의 이론적 용량은 $Fe^{2.33+}$에서 FeO로의 완전한 전환과 관련된 726.3 mAh g^{-1}($^{7}Li^{+}$에 대한)로 추정된다. Na^{+} 이온에 대한 본세나이트 음극의 충전 및 방전 중에 두 가지 별개의 프로세스가 발생할 수 있다. Fe와 Li^{+}의 반응에 유사한 비유를 적용할 수 있다. Li_2O와 Li_3BO_3가 모두 전환 반응에 참여하는 것을 관찰할 때, 가역적인 사이클링 동안 Fe와 가능한 반응은 식 2-4에 나열되어 있다. 방정식에서 알 수 있듯이 Fe를 FeO/Fe_2O_3 및 $FeBO_3$로 완전히 되돌리려면 최소 $^{8}Li^{+}$가 필요하다. 이는 이론적 용량이 $^{7}Li^{+}$에만 해당된다는 점을 고려할 때 Fe의 일부 불완전한 전환이 발생하거나 전해질에서 추가 Li^{+}가 필요할 것임을 시사한다. 그러나 여기에서 초기의 비가역적 리튬화는 훨씬 더 높은 용량(Fe_3BO_5의 이론적 용량과 관련하여 $^{12}Li^{+}$와 관련됨)을 생성한다는 점에 유의해야 한다. 또한 Li_3BO_3는 Li_2O 및 B_2O_3로 분해될 수도 있다. 문헌에서 발생하는 부피 변화는 Fe와 Li의 전환 반응 동안 급격한 용량 감소의 중요한 원인으로 제안되었다. 본 발명에서 부피 변화가 용량 감소의 유일한 원인은 아닐 수 있다. 전해질의 고갈 및 불가역적인 B_2O_3의 형성 산화물도 중요한 요소가 될 수 있다. 나중에 분명해지겠지만 장기 사이클링 연구 중에 $FeBO_3$ (~1.5 V)에 해당하는 환원 피크의 강도가 감소하는 반면, FeO/Fe_2O_3 (~ 0.84 V)에 해당하는 환원 피크의 강도가 증가하는 것으로 관찰된다. 이는 Li_2O의 형성 및 Li_3BO_3의 고갈을 나타낸다.

[0064] (Ⅰ) Initial discharge (irreversible)

[0065] $$2FeO + 4Li^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2Fe + 2Li_2O \quad (i)$$

[0066] $$FeBO_3 + 3Li^{+} + 3e^{-} \rightarrow Fe + Li_3BO_3 \quad (ii)$$

[0067] $$\text{Net reaction : } Fe_3BO_5 + 7Li^{+} + 7e^{-} \rightarrow 3Fe + 2Li_2O + Li_3BO_3 \quad (1)$$

[0068] (Ⅱ) Possible reactions (reversible)

[0069] $$3Fe + 4Li_2O \rightarrow 8Li^{+} + 8e^{-} + FeO + Fe_2O_3 \quad (2)$$

[0070] $$2Fe + Li_2O + Li_3BO_3 \rightarrow 5Li^{+} + 5e^{-} + FeO + FeBO_3 \quad (3)$$

[0071] $$Fe + Li_3BO_3 \rightarrow 3Li^{+} + 3e^{-} + FeBO_3 \quad (4)$$

[0072] (Ⅲ) Degradation

[0073] $$Li_3BO_3 \rightarrow Li_2O + B_2O_3 \quad (5)$$

[0075] Fe_3BO_5@C-600 샘플의 전기화학적 특성에 대한 추가 정보를 얻기 위해 전기화학적 임피던스 스펙트럼(Nyquist)의 리튬 이온 확산 계수(DLi^{+})와 새 셀에 대한 용량 기여도를 평가하였다. 결과는 도 11 및 12에 나타냈다. 도 16에 나타낸 바와 같이, 개회로 전압(OCV)에서의 리튬 이온 확산 계수의 값은 2.23×10^{-14} cm^2 s^{-1} 이었다. 도 15 및 16에서 커패시턴스 기여도는 Dunn 방법을 사용하여 서로 다른 스캔 속도에서 CV 플롯에서 정량화될 수 있으며, 커패시턴스 기여도는 스캔 속도에 따라 증가한다. Fe_3BO_5@C-600 샘플의 경우 커패시턴스 기여도는 0.5mV/s의 스캔 속도에서 92%인 것으로 나타났다. 리튬 이온 확산 계수와 커패시턴스 기여도가 모두 높아 리튬 확산의 반응 속도를 촉진했다.

[0076] 서로 다른 C-rate에서 Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5-bare-600 및 Fe_3BO_5@C-700의 비교 성능은 도 13의 (a)에 나타냈다.

분명히 Fe_3BO_5@C-600의 속도 성능은 다른 시료보다 훨씬 우수하였다. Fe_3BO_5@C-600 시료는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 및 2 A g^{-1}의 전류 밀도에서 각각 942, 932, 918, 910, 902, 878 및 804 mAh g^{-1}의 가역 비방전 용량을 확인하였다. 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도를 이용하여 최대 1012 mAh g^{-1}까지 복구할 수 있었다. 하기 표 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 Fe_3BO_5@C-600 음극 활물질은 다른 음극 활물질과 비교하여 우수한 전기화학적 성능을 나타냄을 확인하였다. 하기 표 1 및 2를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe_3BO_5@C-600 음극 활물질이 이전에 보고된 물질에 비해 우수한 전기화학적 성능을 나타냄을 확인하였다.

표 1

[0077]

Sample	First lithiation plateau (V)	Mean voltage (V)	Theoretical capacity (mAh g^{-1})	Initial capacity (mAh g^{-1})	Reversible paractical capacity (mAh g^{-1})
$FeBO_3$	1.2	1.81	720	~850	~330
Fe_3BO_6	1.42	1.08, 1.9	870	1192 965	1013 700
Fe_3BO_5	1.1	1.25, 1.73	726	678 873	345 655
Fe_3BO_5@C-600	1.12	1.15, 1.81	726	1263	976

표 2

[0078]

Sample	Synthesis condition	Battery type	Potential window (V)	Current density	Reversible specific discharge capacity (mAh g^{-1})
Fe_3BO_5	Solid state, 700℃	Li^+	0.01-3	0.2 A g^{-1} 0.4 A g^{-1} 4 A g^{-1}	683.6 583.6 108.6
Fe_3BO_6	Solid state, 700℃	Na^+	0.01-3	0.2 A g^{-1} 0.4 A g^{-1} 4 A g^{-1}	414.9 397.9 304.5
Fe_3BO_5	Solid state, 950℃	Li^+	0.75-3	C/20 (0.036 A g^{-1})	345
Fe_3BO_5@C	Sol-gel, 600℃	Na^+	0.01-3	0.05 A g^{-1} 2 A g^{-1}	470 142
Fe_3BO_5@C	Sol-gel, 700℃	Na^+	0.01-3	0.05 A g^{-1}	548
Graphite	-	Li^+	0.01-3	0.05 A g^{-1} 2 A g^{-1} 5 A g^{-1}	409 164 61

Fe_3BO_5@C-600	Solid state, 600℃	Li^+	0.05-3	0.05 A g^{-1} 0.4 A g^{-1} 2 A g^{-1} 5 A g^{-1} 10 A g^{-1} 20 A g^{-1}	976 910 805 764 376 254

[0080] 샘플은 (첨가제가 없는) 상용 전해액을 사용하여 1 A g^{-1}의 고전류 밀도로 테스트하였으며, 그 결과를 도 13의 (b)에 나타내었다. 몇 CV 사이클을 통해 안정화 후 동일한 새로운 셀을 사용하였다. Fe_3BO_5@C-600 시료는 60 사이클 후 94.6% (919 mAh g^{-1})의 용량 유지율과 함께 971 mAh g^{-1}의 가장 높은 초기 비방전 용량을 나타냈다. 대조적으로, Fe_3BO_5@C-700 시료는 662 mAh g^{-1}의 초기 비방전 용량과 비교하여 60 사이클 후 98.8% (654 mAh g^{-1})의 향상된 용량 유지율을 나타냈다. 코팅되지 않은 시료는 초기 값인 664 mAh g^{-1}과 비교하여 60 사이클 후 466 mAh g^{-1}의 가장 낮은 비방전 용량을 나타냈다. 저하(degradation)는 Fe_3BO_5@C-600 및 Fe_3BO_5-bare-600 시료에서 각각 52 및 20 사이클 후에 나타났다. 도 11은 1 A g^{-1}에서 장기 사이클성 테스트 동안 선택한 사이클에 대한 Fe_3BO_5@C-600, Fe_3BO_5-bare-600 및 Fe_3BO_5@C-700에 대한 충전-방전 사이클 및 해당 dQ/dV 플롯의 결과를 나타낸 것이다. 1.25V 이상에서 dQ/dV 플롯의 평탄화(Fe_3BO_5 단독의 산화 환원 활성에 해당)에서 관찰할 수 있는 바와 같이, 높은 전류 밀도에서 긴 사이클 동안 탄소가 코팅되지 않은 시료에 대한 SEI 층 및 본세나이트 구조의 더 심각한 저하가 나타났다. 따라서 탄소 코팅은 음극 물질을 더 잘 보호하는 것을 알 수 있다.

[0081] 도 14를 살펴보면, 특히 높은 C-rate에서 일반적인 상용 흑연 음극 보다 성능이 뛰어났다. 이러한 용량 증가는 작은 입자 크기, 탄소 층간 삽입, 전자 싱크와 이온 싱크 사이의 인터페이스에서 추가 전하 저장, 리튬 함유 종의 산화 환원 반응, 구조적 결함의 비정상적인 활동 및 SEI 층의 기여도 향상을 포함한 여러 요인에 기인할 수 있다. Fe_3BO_5@C-700 시료는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 및 2 A g^{-1}의 전류 밀도에서 각각 770, 739, 696, 669, 648, 637, 593 및 542 mAh g^{-1}의 가역 비방전 용량을 확인하였다. 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도를 적용하여 최대 752 mAh g^{-1}까지 복구할 수 있었다. 도 15 (d)의 dQ/dV 플롯에서 볼 수 있듯이 SEI가 상대적으로 온전한 상태를 유지하더라도 이 몇 사이클 동안 이 시료에서 상당한 저하가 나타났다. 대조적으로, Fe_3BO_5-bare-600 시료는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 및 2 A g^{-1}의 전류 밀도에서 각각 820, 792, 762, 693, 637, 518 및 354 mAh g^{-1}의 가역 비방전 용량을 확인하였다. 따라서 탄소 코팅된 음극 활물질 시료보다 코팅되지 않은 시료에서 용량 감소가 더 심한 것을 확인하였다.

[0082] 현재 대부분의 연구자들은 추가적인 비용량은 주로 SEI 층에서 기인한다고 제안한다. 그러나 이러한 용량 향상에 기여할 수 있는 몇 가지 다른 요인이 있을 수 있다. 앞서 언급했듯이 요인으로는 전자 싱크와 이온 싱크 사이의 인터페이스에서의 추가 전하 저장, 리튬 함유 종의 산화 환원 반응, 구조적 결함의 비정상적인 활동 및 앞서 언급한 금속성 클러스터와 같은 Li의 전하 저장 등이 있다. 또한 Fe_3BO_5 나노입자에 탄소 코팅하는 방법도 있다. 탄소는 저전압 영역(0.5V 이하)에서 Li^+삽입을 나타낼 수 있다. 따라서 최대 0.05V 의 방전 프로토콜은 추가 용량을 얻는 데 유용할 수 있다. dQ/dV 플롯에서 산화환원 활동이 최대 0.55V (방전)까지 관찰되었음을 알 수 있습니다. 두 세트의 산화 환원 피크가 Fe 기반 상에서 발생하기 때문에 SEI 층의 기여도, 탄소 층간 삽입 및 기타 가능한 요인이 훨씬 낮을 것이다. 0.05 A g^{-1}에서 Fe_3BO_5@C-600에 대한 해당 비용량은 Fe 기반 상에서만 706 mAh g^{-1}로 나타났으며 이는 Fe_3BO_5의 이론적 용량(726 mAh g^{-1})에 가깝다. 따라서 복합 전극에서 탄소층과 전이금속 붕산염의 시너지를 통해 고성능 음극재를 제공할 수 있다.

[0083] 용량 저하 문제는 전해질 첨가제(예: 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등) 또는 농축

전해질을 사용하여 더 나은 SEI 형성을 통해 부분적으로 해결할 수 있다. 10~20% FEC 첨가제(공용매)는 고체-전해질 계면의 안정성과 탄성을 향상시켜 소규모 테스트 셀(예: 코인 셀)에서 음극 재료의 수명을 개선하는 데 매우 효과적이다.

[0084] 따라서, 전해질 첨가제로 13 wt.% FEC를 사용하여 1 A g^{-1}의 C-rate에서 긴 사이클링 테스트를 수행하였다. 도 16을 살펴보면 FEC는 탄산염 기반 전해질(EC/DMC)에 비해 우선적으로 분해되며 SEI 형성이 더 일찍 시작됐다. 도 16의 (a)에서 전해질 첨가제의 사용이 상업용 전해질(첨가제 없음)보다 훨씬 더 효과적으로 음극 물질의 긴 사이클을 개선함을 알 수 있다. 도 16 (b)의 2번째 및 100번째 사이클에 대한 dQ/dV 플롯은 상업용 전해질과 비교하여 전해질 첨가제를 사용하여 개선된 SEI 형성으로 활성화된 음극 재료의 더 나은 부식 보호를 나타냈다. 13 wt.% FEC를 포함하는 경우 SEI 층은 더 두껍고 매끄러운 코팅으로 성장하고 100번째 사이클까지 안정적인 용량을 나타냈다. 이에 반해, 도 16의 (c)를 살펴보면 전해액 첨가제가 없는 상용 전해액의 경우 음극재의 부식이 뚜렷하게 나타났다.

[0085] 높은 C-rate에서 Fe_3BO_5@C-600의 전반적인 성능이 우수했기 때문에 속도 측정에 사용된 것과 동일한 새로운 전지를 최대 20 A g^{-1}까지 훨씬 더 높은 전류 밀도에 대해 평가하였다. FEC가 없는 셀에 대한 결과는 도 17 (a, c)에 도시되어 있고, FEC가 13 wt.%인 것은 도 17 (b, d)에 도시되어 있다. FEC 첨가제는 장기 사이클링 (도 18) 뿐만 아니라 초고 C-rate (도 17)에서의 레이트 성능 향상에도 유익한 역할을 하는 것이 분명하다. FEC가 함유된 전해액으로 얻어진 쿨롱 효율은 5, 10, 20 A g^{-1}에서 95.4%, 89.7%, 74.9%로 크게 향상되었다. 전해액 첨가제가 없는 경우와 대조적으로 5 A g^{-1}에서의 평균 쿨롱 효율은 95.5%인 것으로 밝혀졌다. 또, 기존의 전해액을 사용한 셀은 10 A g^{-1} 자체의 전류 밀도에서 급격한 용량 페이딩을 보이고, 이후 0으로 떨어진다. 따라서, 이는 전해액이 이 물질의 정확한 전위를 실현하는데 주요한 제한 요인을 가지고 있음을 나타낸다.

[0086] 실용적인 목적을 위해 100%에 가까운 쿨롱 효율이 예상되지만, 과학적인 관점에서 볼 때 10 및 20 A g^{-1}의 더 높은 C-rate에 대한 데이터도 관련이 있다. 또한 이러한 높은 C-rate (> 5 A g^{-1})에서는 100%에 가까운 쿨롱 효율이 종종 실현되지 않는다는 점에 유의해야 한다. 문헌에는 20 A g^{-1}에서 전기화학적 활성을 나타내는 음극 물질이 몇 개 없으며, 비용량도 낮다. 저렴한 비용과 합성 방법의 단순성을 고려할 때 10 또는 20 A g^{-1}에서 합리적인 전기화학적 활성을 관찰하는 것만으로도 중요하다. 정전류-정전압 프로토콜에서 장기 사이클링의 초고속 충전/방전에서 이 샘플을 사용하는 전망은 FEC가 포함된 전해액 뿐만 아니라 기존의 전해액을 사용하여 새로운 셀에 대해 5 A g^{-1}에서 테스트 되었고, 그 결과는 도 18에 나타냈다. SEI 층을 형성하기 위해 0.05 A g^{-1}에서 두 번의 사이클 후 5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 새로운 전지에 대한 주기성 테스트를 실행했다. 형성된 SEI(기존의 전해액만 사용)가 이러한 장기간의 빠른 충전-방전을 견딜 수 없다는 것은 명백하다. 도 18 (b)에서 알 수 있듯이 전해질 첨가제를 사용하면 5 A g^{-1}의 매우 높은 C-rate에서도 주기 안정성이 상당히 향상된다.

[0087] 시각적인 표현을 위해 데이터 플롯을 SEI 층의 상태를 나타내는 성장, 포화 및 분해의 세 영역으로 나눈다. SEI는 방전 중에 생성되고 충전 중에 분해되어 동적 특성을 나타낸다. 편의상 방전 상태에 대한 연속 사이클 동안의 효과에 대해 위에서 언급한 세 영역을 나타낸다. 성장 영역에서 SEI는 FEC와 $LiPF_6$의 분해에 의해 촉진되어 더 두꺼운 층으로 성장한다. SEI 층은 음극 물질의 분해를 늦추는 전해액 첨가제를 사용하여 더 잘 보존된다. 764 mAh g^{-1}의 초기 비방전 용량에서 셀은 163번째 사이클에서 최대값인 1100.5 mAh g^{-1}에 도달했다. 195번째 사이클(포화 영역)까지 이 현저하게 높은 용량 값을 유지한 다음 용량이 저하되기 시작했다. 그럼에도 불구하고 전지는 250회 충방전 이후에도 95.5%의 높은 쿨롱 효율을 유지했다. 도 18 (d)의 dQ/dV 플롯에서 FEC 첨가제로 형성된 SEI 층이 기존의 단독 전해액보다 훨씬 더 많은 사이클 동안 계속 생성되고 음극재의 분해를 상당히 효과적으로 완화한다고 할 수 있다. SEI 층이 분해되기 시작하면 그 분해가 급격하게 진행되는데, 이는 이러한 전환형 전극에서 주로 관찰된다. 이는 Fe 기반의 음극재와 전해액의 상호작용 과정에서 일부 유해한 공정이 발생함을 시사한다. FEC 첨가제는 이러한 해로운 과정을 연장시킬 수 있지만 완전히 억제할 수는 없다.

[0088] SEI의 역학을 더욱 이해하기 위해 두 개의 셀 모두에 대해 대표적인 사이클에 대해 방전 상태에서 임피던스(EIS) 측정을 수행하였고, 그 결과는 도 19에 나타냈다. 잘 알려진 바와 같이, FEC를 사용하면 보다 효과적인 SEI가 생성되며, 그 결과 기존의 전해액을 사용한 셀에 비해 두 번째 사이클에 대한 셀 저항(R_{ct})이 낮은 것을

알 수 있다. 예측한 대로 SEI가 생성되면 셀 저항이 감소한다(도 19(c)). 이는 도 18에 표시된 SEI 생성 영역과 유사하다. 지속적으로 사이클링을 하면 용량 값이 거의 일정하게 유지되는 단계에 도달한다. 이 단계를 '포화' 단계라고 한다. 셀 저항은 이 영역에서 현저하게 가장 낮다. 그 후, 추가 사이클링 시 SEI의 용해는 전극 물질의 분해와 동시에 일어나 셀 저항이 증가한다. FEC 첨가제의 도움으로 성장 및 포화 단계가 상당히 길어진다.

[0089] 또한, FEC 첨가제가 있는 셀에 대해 5 A g^{-1}에서 긴 사이클링 테스트에 해당하는 다양한 사이클에서 복구된 전극에 대해 ex-situ XRD 및 FTIR(ATR) 분석을 수행하였고, 도 20에 나타냈다. XRD 패턴은 상이 본질적으로 주로 무정형임을 나타냈다. 특히, 250번째 사이클 동안 Li_3BO_3 및 Li_2O의 피크를 관찰했다. 그러나 300번째 사이클에서는 패턴이 크게 바뀌었다. 무정형 피크는 Li_2O 및/또는 B_2O_3(도 20 (b))에서 나온 것으로 보이며 Li_3BO_3는 관찰할 수 없다. 이는 급격한 용량 감소(특히 이후의 사이클 동안)가 부분적으로 Li_3BO_3의 고갈로 인한 것일 수도 있다는 식 5를 검증한다. 그러나 제품의 비정질 특성으로 인해 분말 XRD 기술로 연구하기가 어렵다. 1200-1800 cm^{-1} 부근의 피크 강도는 증가한 다음 감소하는 것으로 나타나 SEI의 생성 및 용해를 시사한다. 약 864cm^{-1}의 피크가 후기 사이클에 나타나며 이는 보고된 B_2O_3 값과 일치하였다.

[0090] 도 21은 Fe_3BO_5@C-500, Fe_3BO_5@C-600 및 Fe_3BO_5@C-700 샘플에 대한 5 A g^{-1}에서 장기 사이클성의 비교이다.

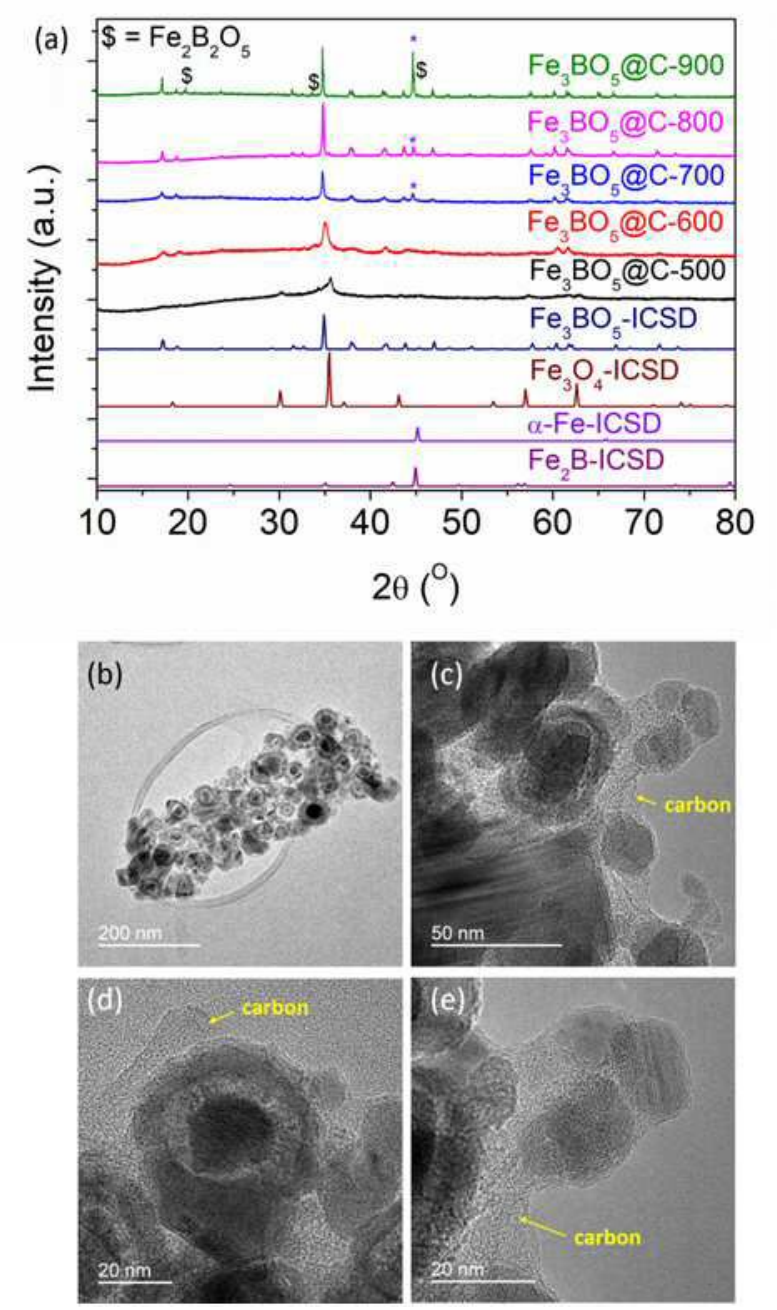
[0091] 도 21은 13 wt.% FEC를 첨가한 샘플을 500, 600 및 700℃에서 합성한 후, 각 샘플을 5 A g^{-1}에서 긴 사이클성의 테스트를 진행한 결과이다. 600℃에서 합성된 샘플의 장기 안정성과 쿨롱 효율 측면에서 가장 우수한 것을 볼 수 있다.

[0093] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

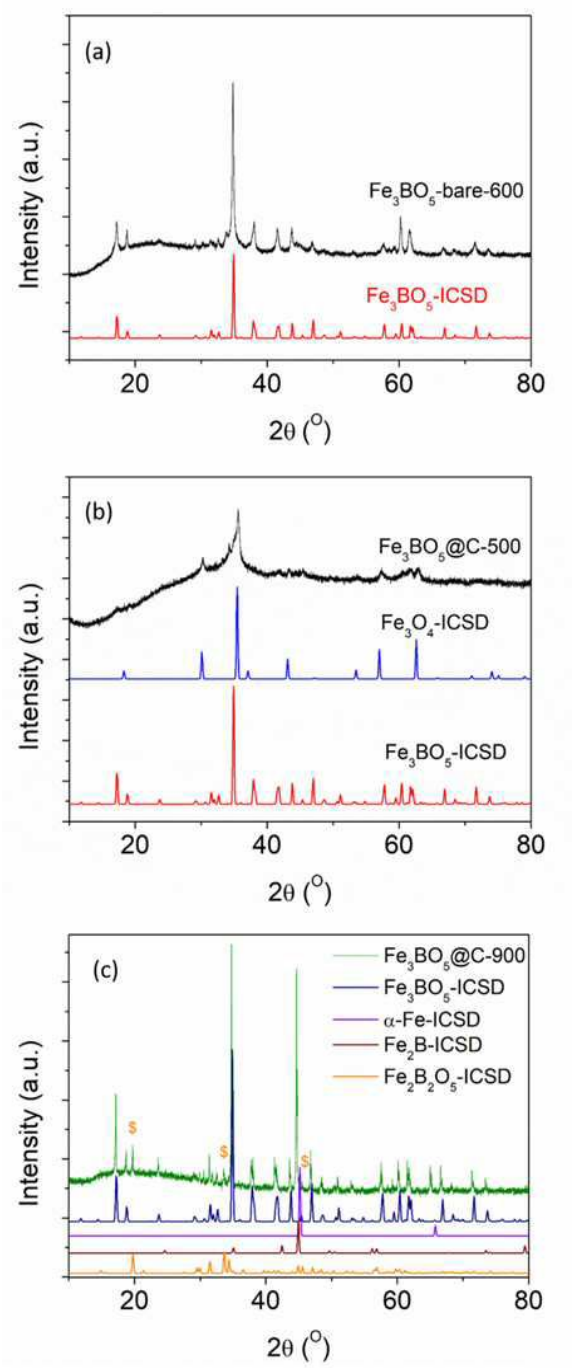
[0094] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

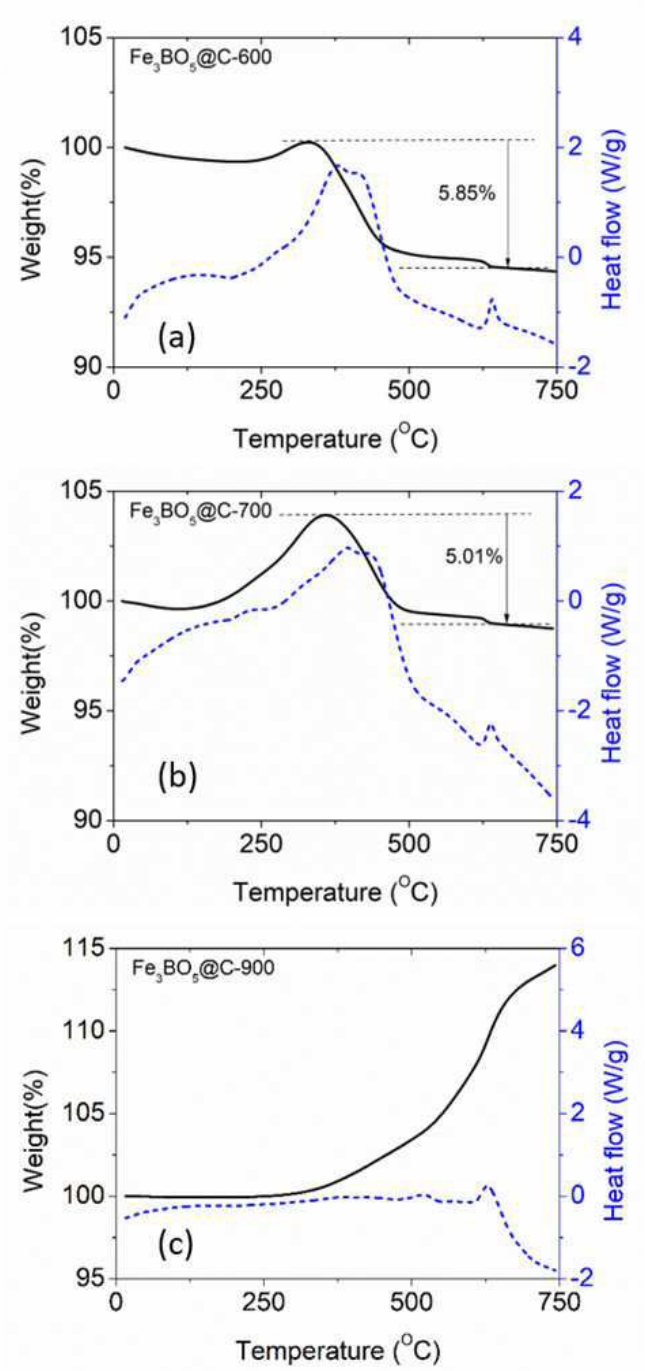
도면1


(a)
$ = Fe2B2O5
Fe3BO5@C-900
Fe3BO5@C-800
Fe3BO5@C-700
Fe3BO5@C-600
Fe3BO5@C-500
Fe3BO5-ICSD
Fe3O4-ICSD
α-Fe-ICSD
Fe2B-ICSD
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
200 nm
(c)
carbon
50 nm
(d)
carbon
20 nm
(e)
carbon
20 nm

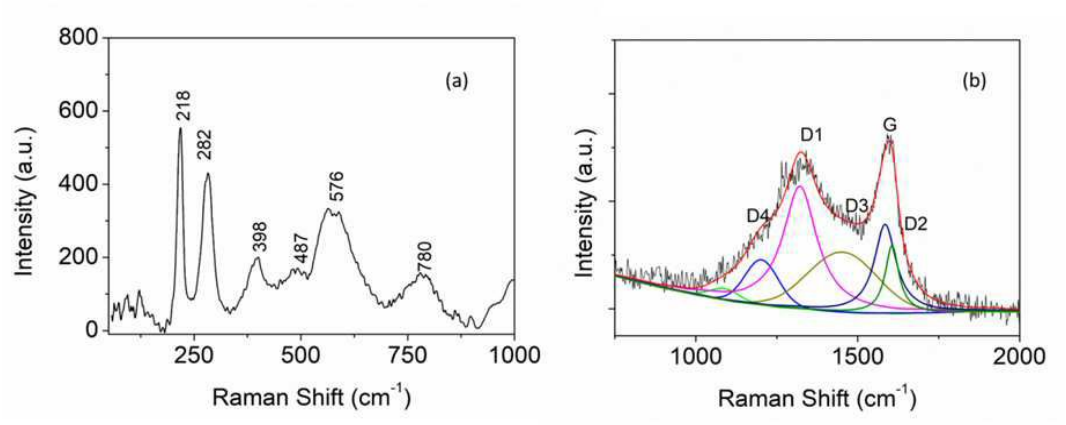
도면2


(a)
Intensity (a.u.)
Fe3BO5-bare-600
Fe3BO5-ICSD
20
40
60
80
2θ (O)
(b)
Intensity (a.u.)
Fe3BO5@C-500
Fe3O4-ICSD
Fe3BO5-ICSD
20
40
60
80
2θ (O)
(c)
Intensity (a.u.)
Fe3BO5@C-900
Fe3BO5-ICSD
α-Fe-ICSD
Fe2B-ICSD
Fe2B2O5-ICSD
$
$
$
20
40
60
80
2θ (O)

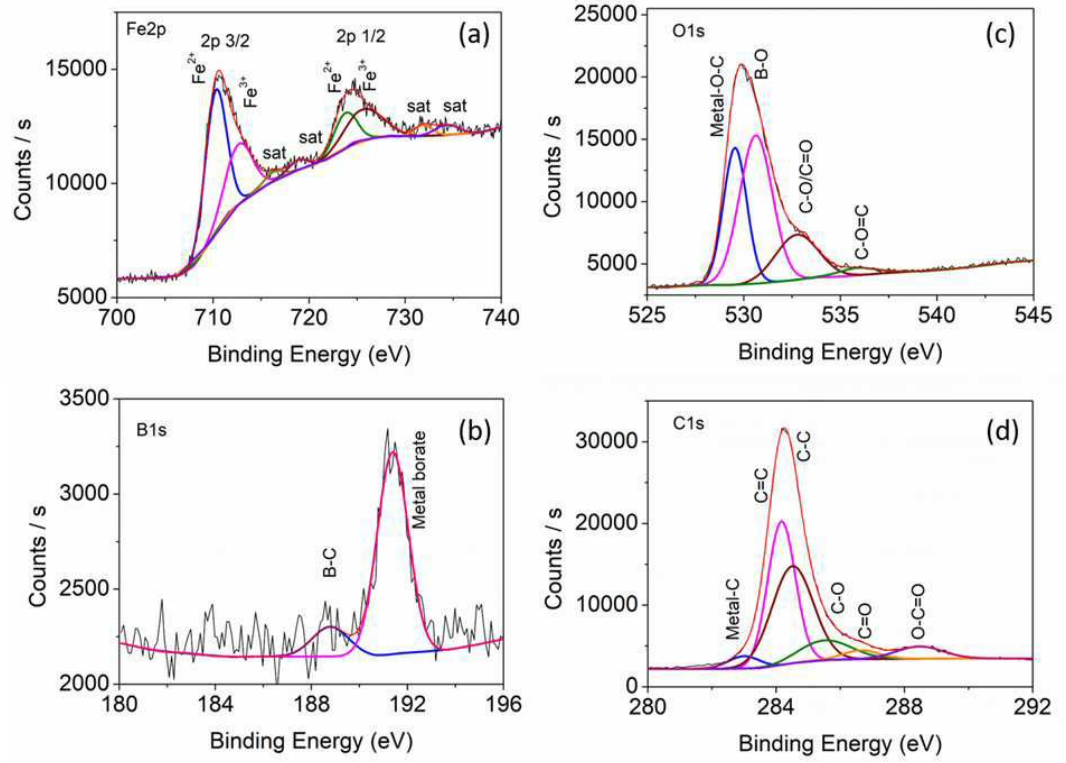
도면3


Fe3BO5@C-600
5.85%
(a)
Weight(%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)
Fe3BO5@C-700
5.01%
(b)
Weight(%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)
Fe3BO5@C-900
(c)
Weight(%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)

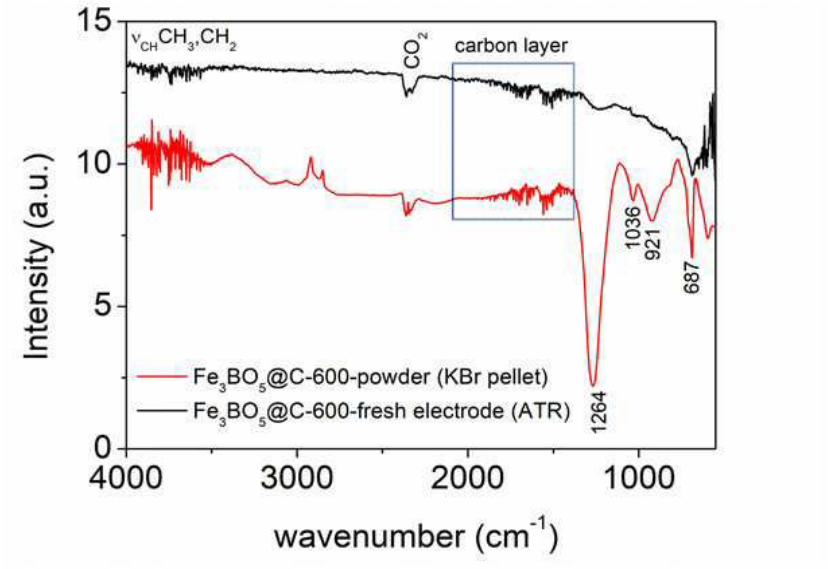
도면4


(a)
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm-1)
218
282
398
487
576
780
(b)
D1
G
D4
D3
D2

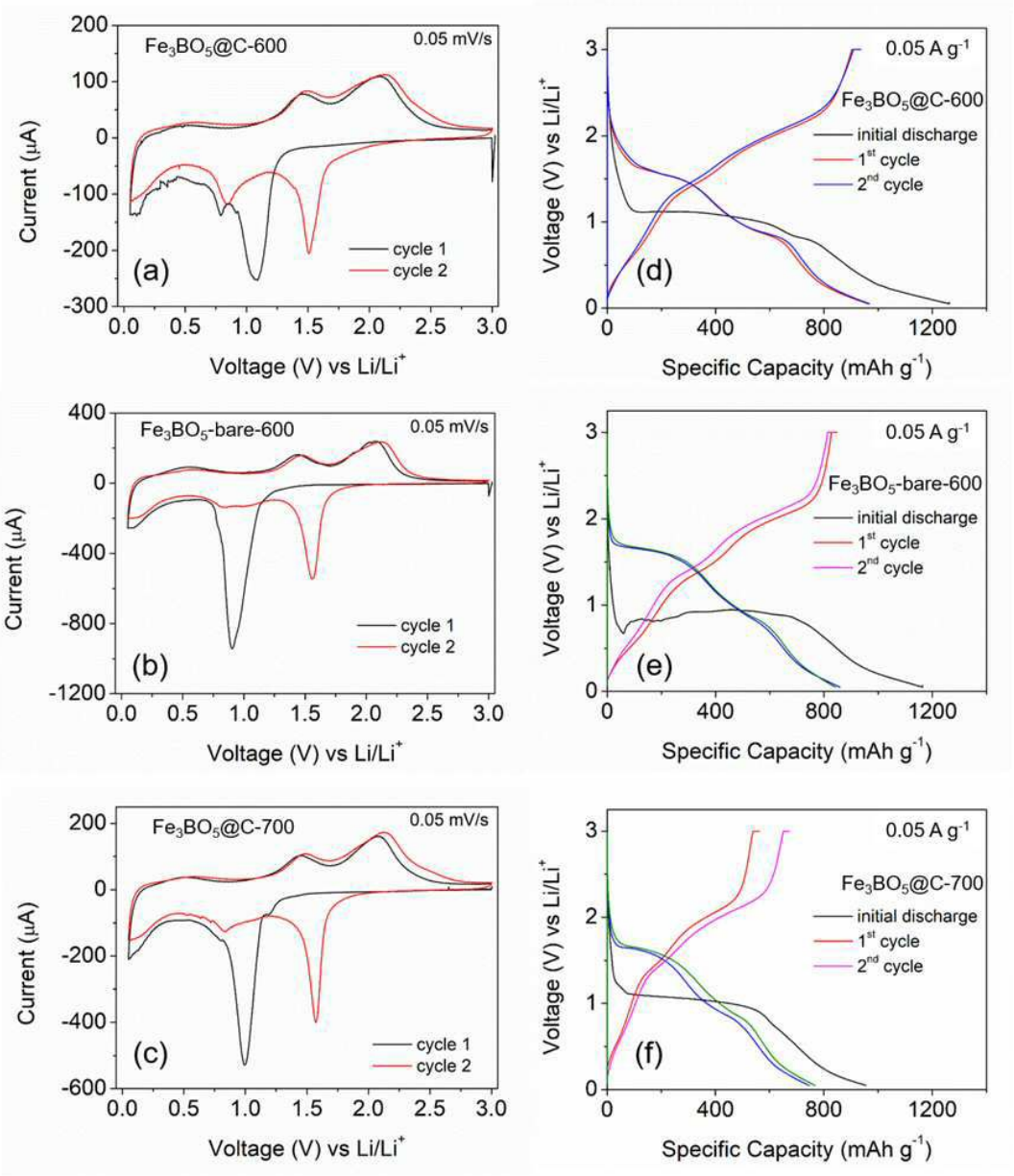
도면5


Fe2p
2p 3/2
2p 1/2
(a)
Fe2+
Fe3+
sat
Counts / s
Binding Energy (eV)
O1s
(c)
Metal-O-C
B-O
C-O/C=O
C-O=C
B1s
(b)
B-C
Metal borate
C1s
(d)
C=C
C-C
Metal-C
C-O
C=O
O-C=O

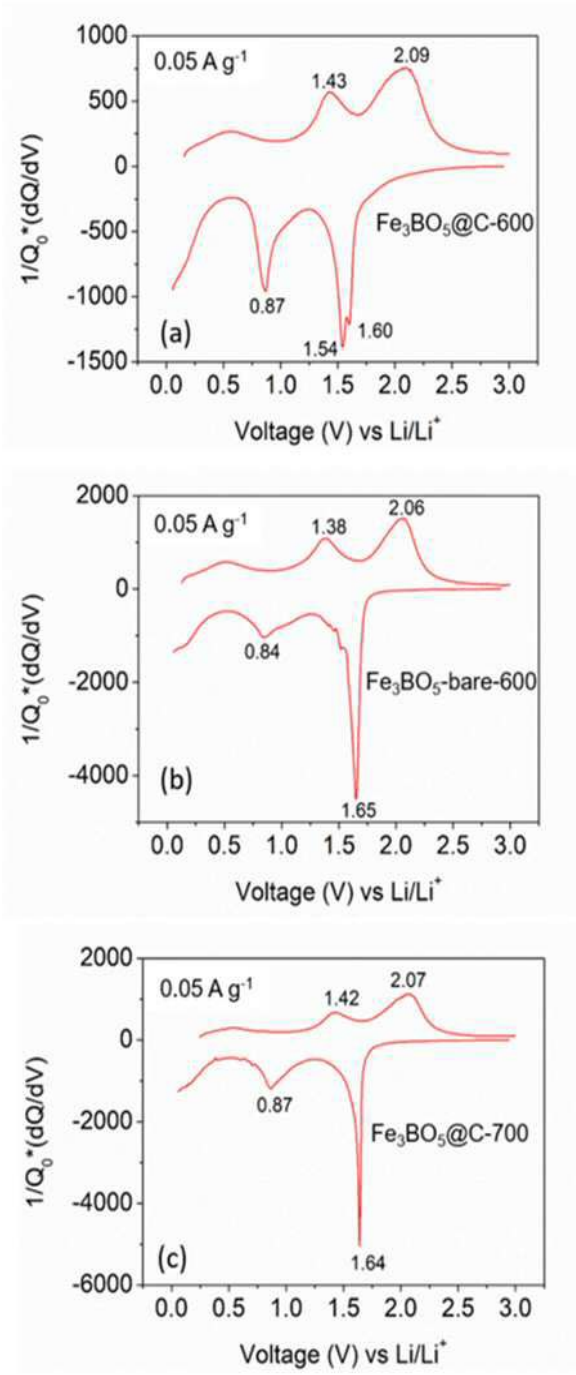
도면6


15
10
5
0
Intensity (a.u.)
4000
3000
2000
1000
wavenumber (cm-1)
νCH CH3,CH2
CO2
carbon layer
1036
921
687
1264
Fe3BO5@C-600-powder (KBr pellet)
Fe3BO5@C-600-fresh electrode (ATR)

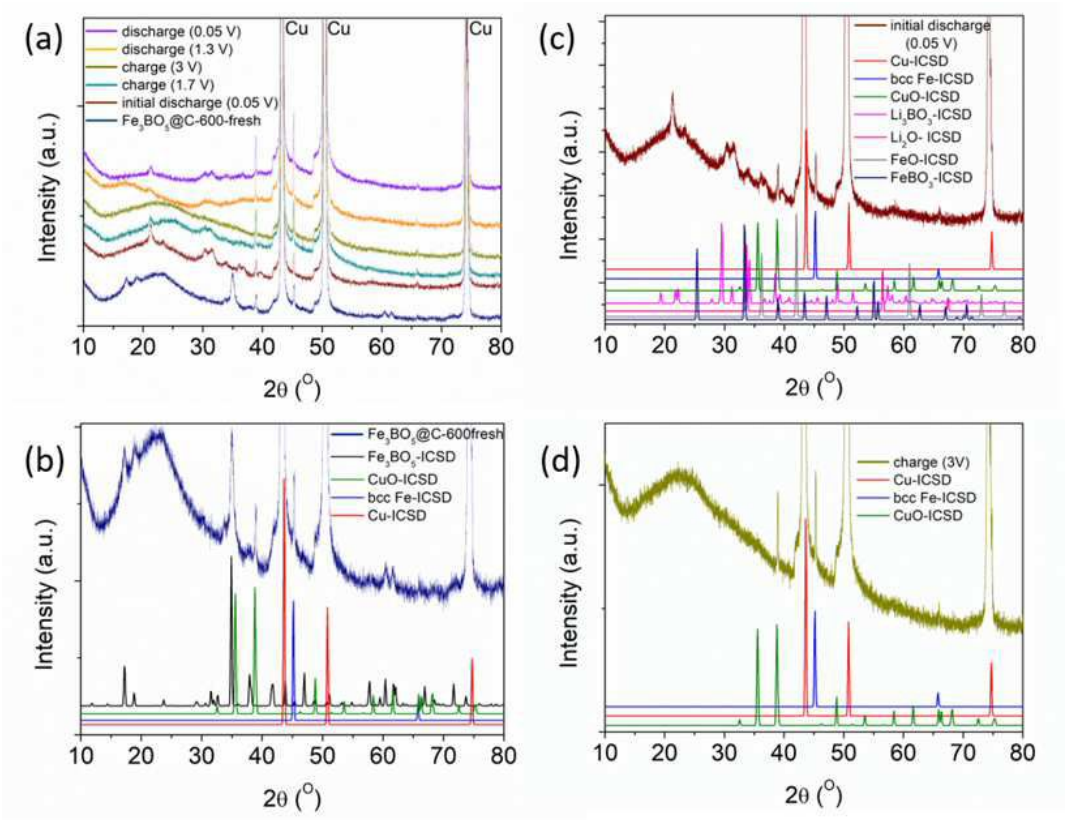
도면7


Fe3BO5@C-600
0.05 mV/s
Current (μA)
Voltage (V) vs Li/Li+
cycle 1
cycle 2
(a)
0.05 A g-1
Fe3BO5@C-600
initial discharge
1st cycle
2nd cycle
Voltage (V) vs Li/Li+
Specific Capacity (mAh g-1)
(d)
Fe3BO5-bare-600
0.05 mV/s
Current (μA)
Voltage (V) vs Li/Li+
cycle 1
cycle 2
(b)
0.05 A g-1
Fe3BO5-bare-600
initial discharge
1st cycle
2nd cycle
Voltage (V) vs Li/Li+
Specific Capacity (mAh g-1)
(e)
Fe3BO5@C-700
0.05 mV/s
Current (μA)
Voltage (V) vs Li/Li+
cycle 1
cycle 2
(c)
0.05 A g-1
Fe3BO5@C-700
initial discharge
1st cycle
2nd cycle
Voltage (V) vs Li/Li+
Specific Capacity (mAh g-1)
(f)

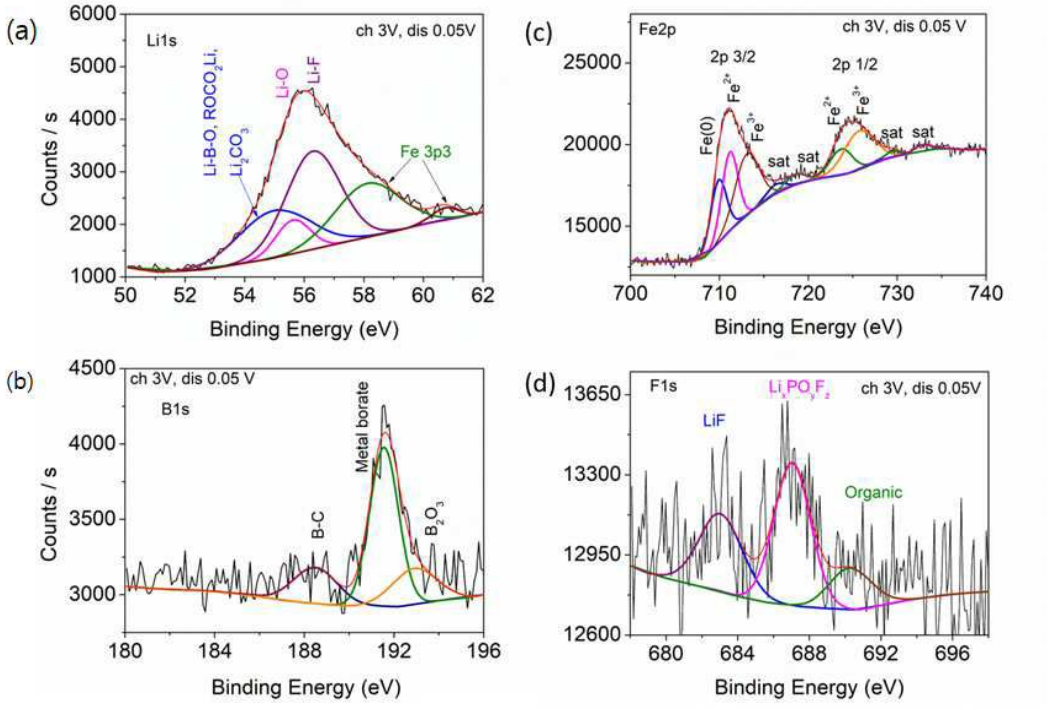
도면8


0.05 A g-1
1.43
2.09
Fe3BO5@C-600
0.87
1.54
1.60
(a)
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+
0.05 A g-1
1.38
2.06
0.84
Fe3BO5-bare-600
1.65
(b)
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+
0.05 A g-1
1.42
2.07
0.87
Fe3BO5@C-700
1.64
(c)
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+

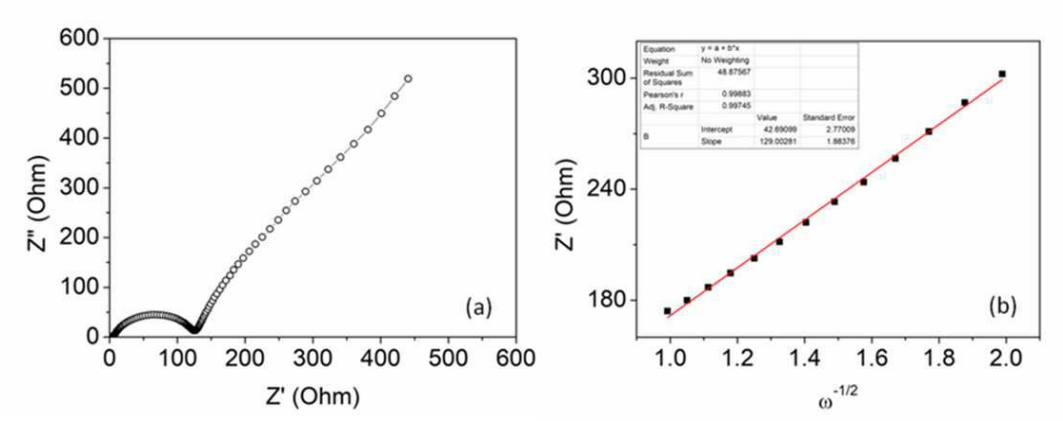
도면9


(a)
discharge (0.05 V)
discharge (1.3 V)
charge (3 V)
charge (1.7 V)
initial discharge (0.05 V)
Fe3BO5@C-600-fresh
Cu
Cu
Cu
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(c)
initial discharge (0.05 V)
Cu-ICSD
bcc Fe-ICSD
CuO-ICSD
Li3BO3-ICSD
Li2O- ICSD
FeO-ICSD
FeBO3-ICSD
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
Fe3BO5@C-600fresh
Fe3BO5-ICSD
CuO-ICSD
bcc Fe-ICSD
Cu-ICSD
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(d)
charge (3V)
Cu-ICSD
bcc Fe-ICSD
CuO-ICSD
Intensity (a.u.)
2θ (°)

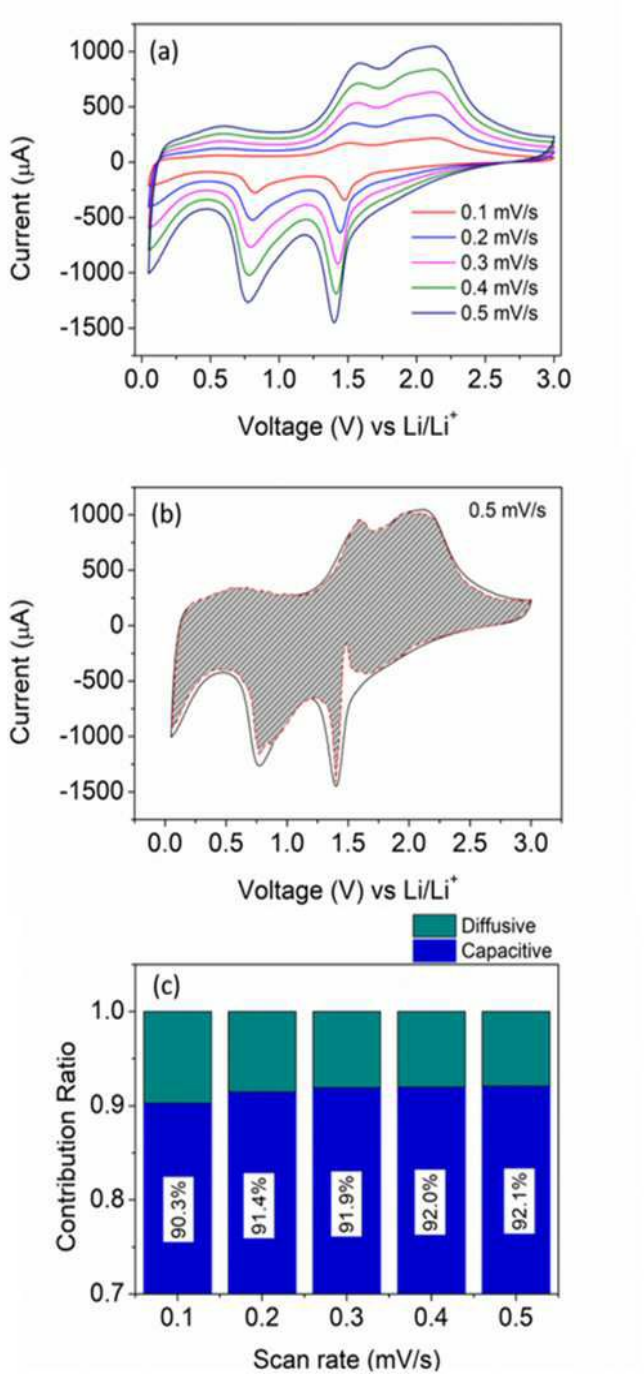
도면10


(a)
Li1s
ch 3V, dis 0.05V
Li-B-O, ROCO2Li,
Li2CO3
Li-O
Li-F
Fe 3p3
Counts / s
Binding Energy (eV)
(c)
Fe2p
ch 3V, dis 0.05 V
2p 3/2
2p 1/2
Fe(0)
Fe2+
Fe3+
sat
Binding Energy (eV)
(b)
ch 3V, dis 0.05 V
B1s
Metal borate
B-C
B2O3
Counts / s
Binding Energy (eV)
(d)
F1s
LixPOyFz
ch 3V, dis 0.05V
LiF
Organic
Binding Energy (eV)

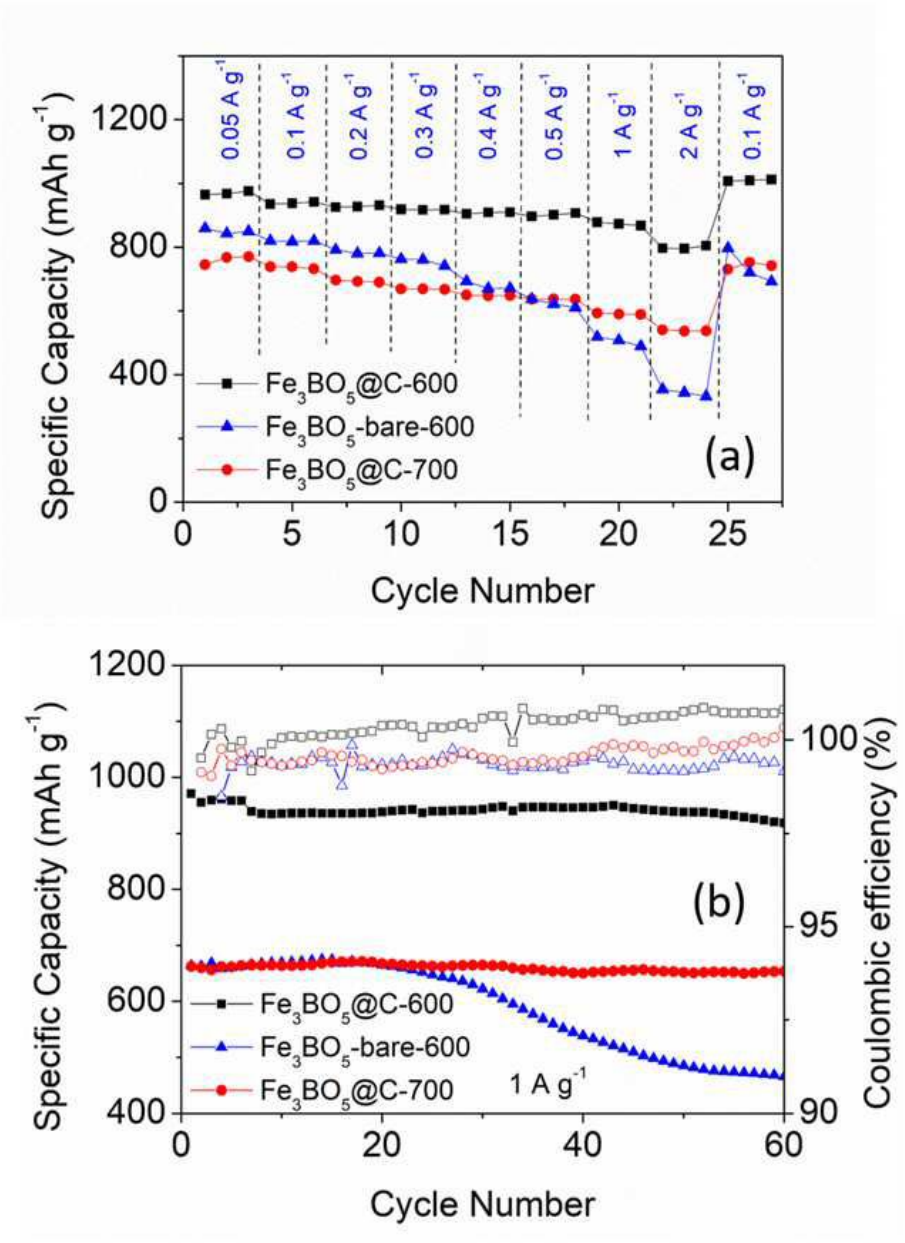
도면11


600
500
400
300
200
100
0
Z'' (Ohm)
0
100
200
300
400
500
600
Z' (Ohm)
(a)
Equation
y = a + b*x
Weight
No Weighting
Residual Sum of Squares
48.87567
Pearson's r
0.99683
Adj. R-Square
0.99745
Value
Standard Error
B
Intercept
42.69099
2.77009
Slope
129.00281
1.88376
300
240
180
Z' (Ohm)
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
ω-1/2
(b)

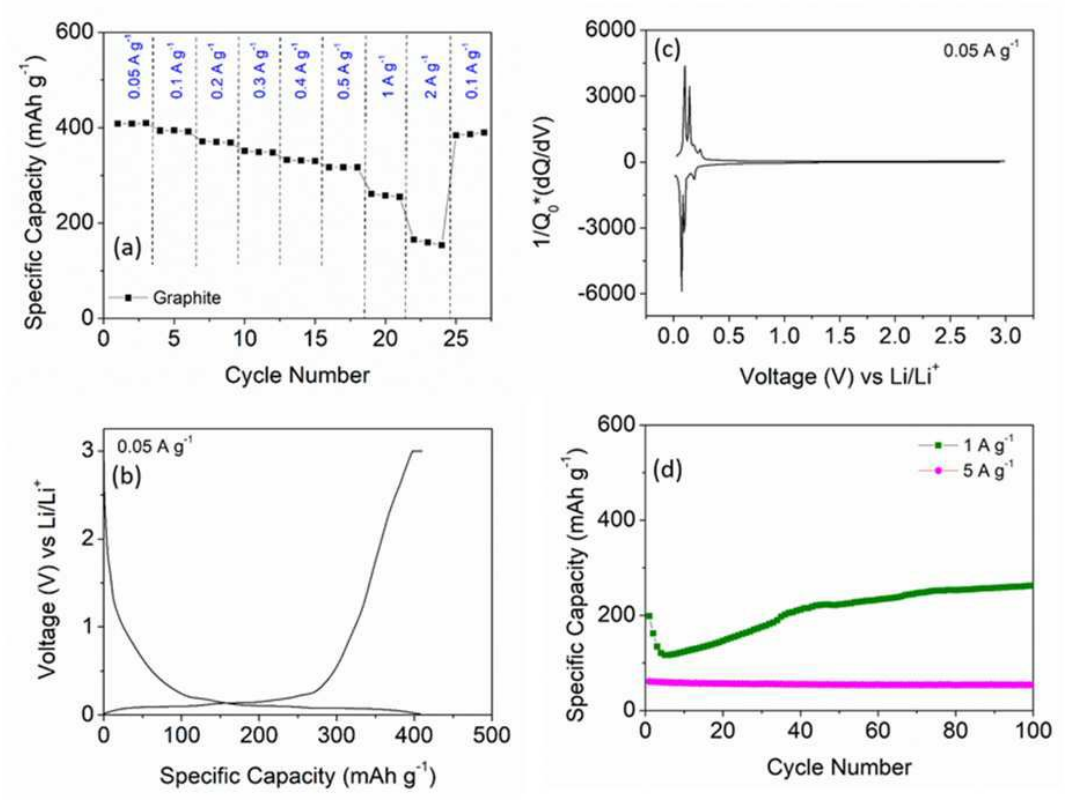
도면12


(a)
Current (μA)
Voltage (V) vs Li/Li+
0.1 mV/s
0.2 mV/s
0.3 mV/s
0.4 mV/s
0.5 mV/s
(b)
0.5 mV/s
Current (μA)
Voltage (V) vs Li/Li+
Diffusive
Capacitive
(c)
Contribution Ratio
90.3%
91.4%
91.9%
92.0%
92.1%
Scan rate (mV/s)

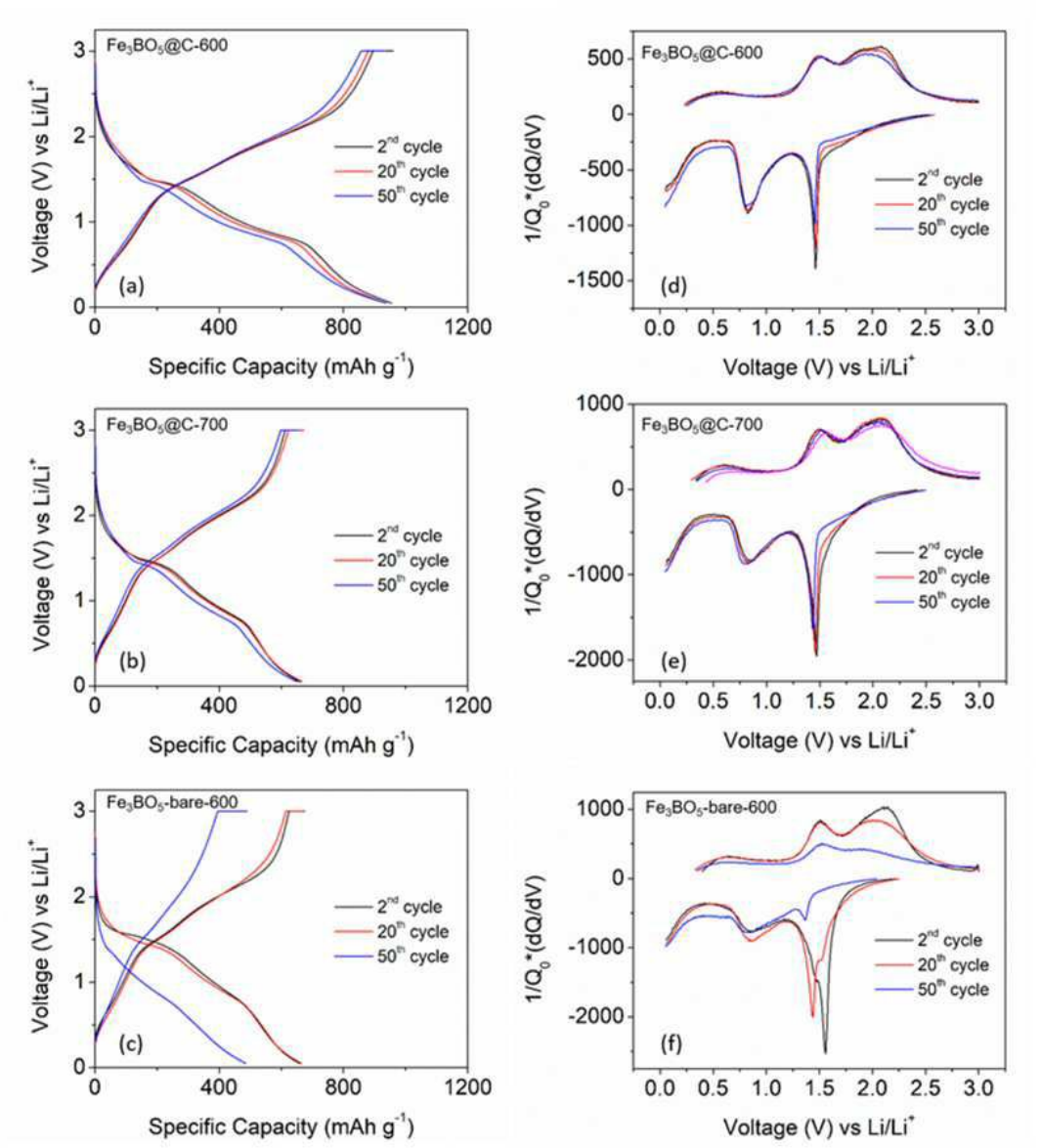
도면13


0.05 A g-1
0.1 A g-1
0.2 A g-1
0.3 A g-1
0.4 A g-1
0.5 A g-1
1 A g-1
2 A g-1
0.1 A g-1
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
Fe3BO5@C-600
Fe3BO5-bare-600
Fe3BO5@C-700
(a)
(b)
1 A g-1
Coulombic efficiency (%)

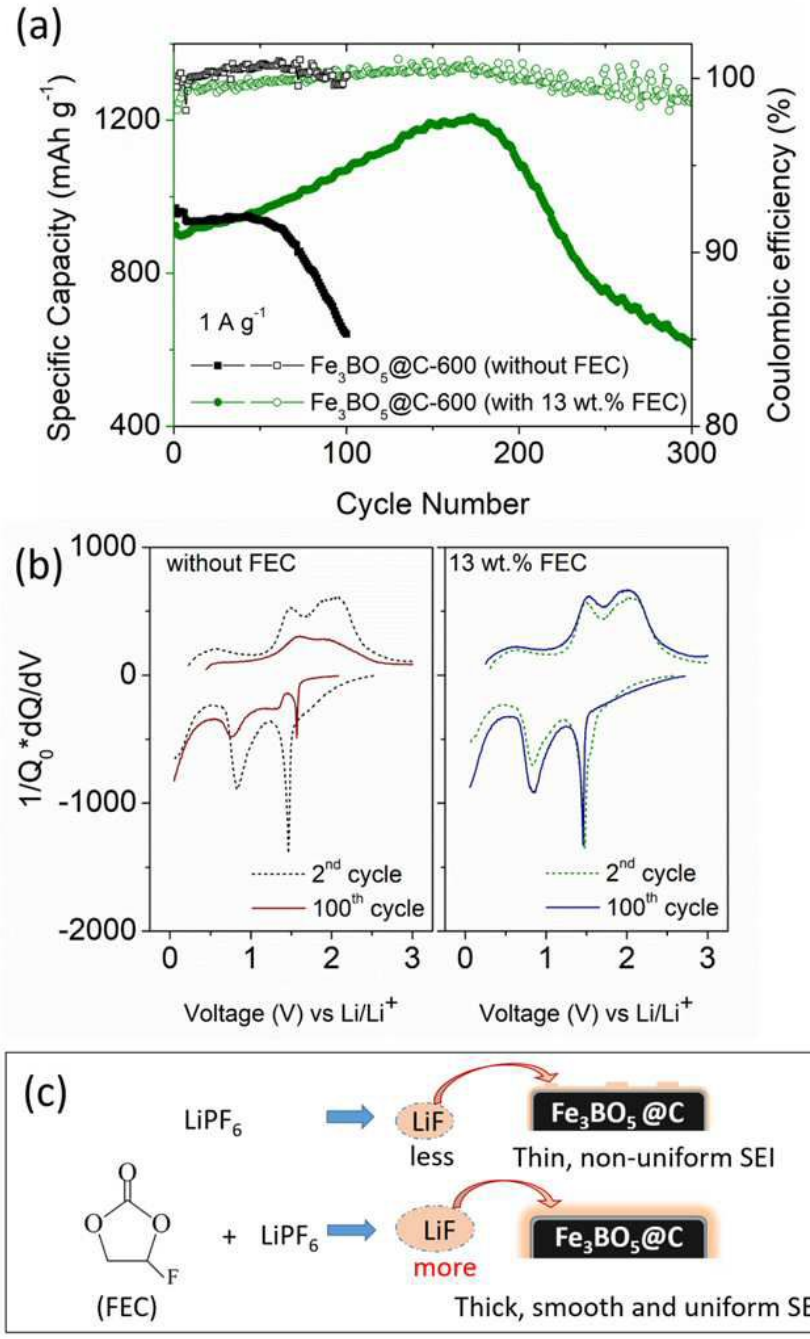
도면14


(a)
Graphite
0.05 A g-1
0.1 A g-1
0.2 A g-1
0.3 A g-1
0.4 A g-1
0.5 A g-1
1 A g-1
2 A g-1
0.1 A g-1
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
(c)
0.05 A g-1
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+
(b)
0.05 A g-1
Voltage (V) vs Li/Li+
Specific Capacity (mAh g-1)
(d)
1 A g-1
5 A g-1
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle Number

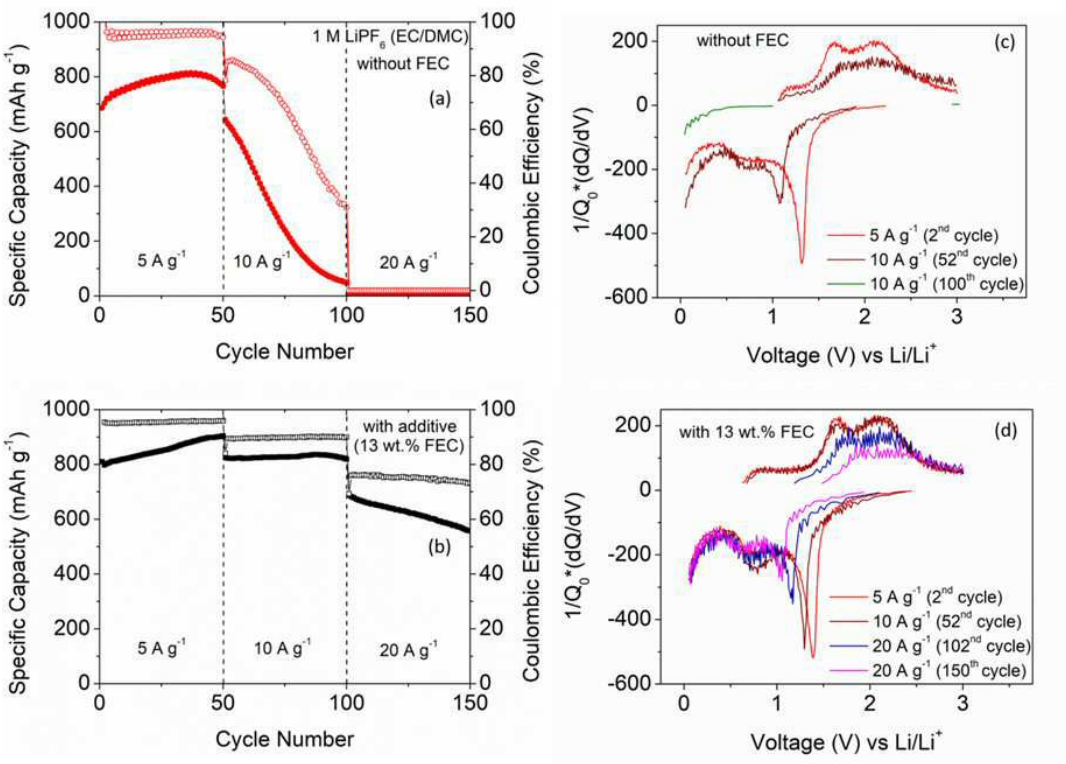
도면15


Fe3BO5@C-600
Voltage (V) vs Li/Li+
Specific Capacity (mAh g-1)
2nd cycle
20th cycle
50th cycle
(a)
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+
(d)
Fe3BO5@C-700
(b)
(e)
Fe3BO5-bare-600
(c)
(f)

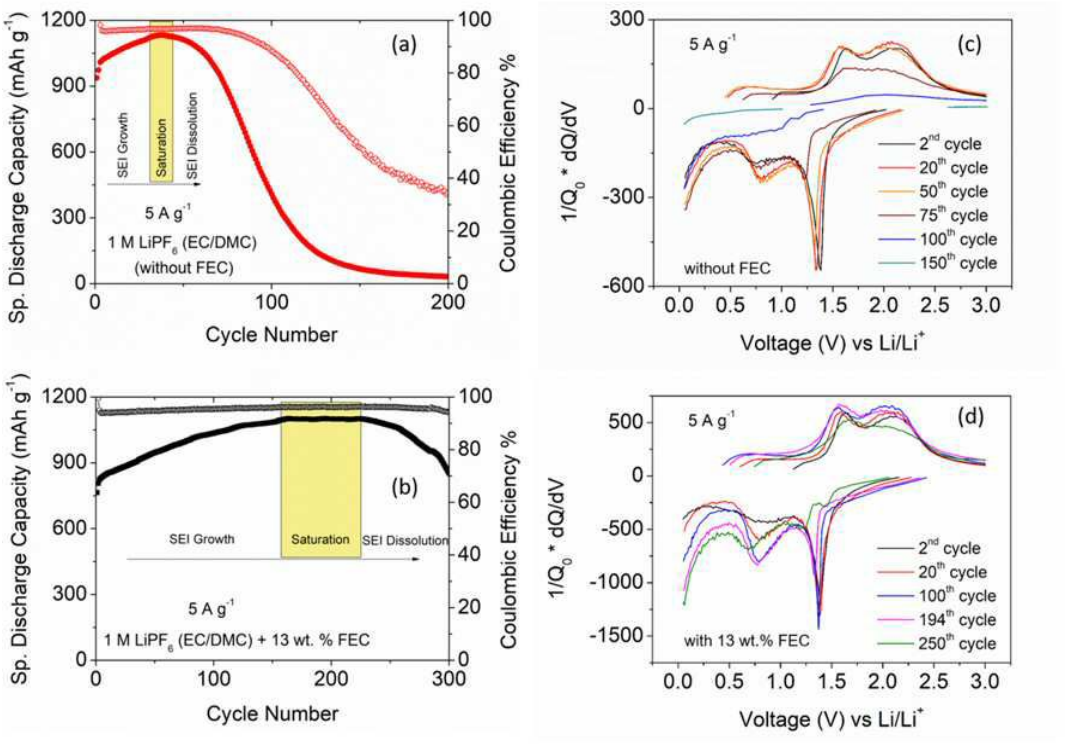
도면16


(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle Number
1 A g-1
Fe3BO5@C-600 (without FEC)
Fe3BO5@C-600 (with 13 wt.% FEC)
(b)
without FEC
13 wt.% FEC
1/Q0 *dQ/dV
2nd cycle
100th cycle
Voltage (V) vs Li/Li+
(c)
LiPF6
LiF
less
Fe3BO5@C
Thin, non-uniform SEI
(FEC)
more
Thick, smooth and uniform SEI

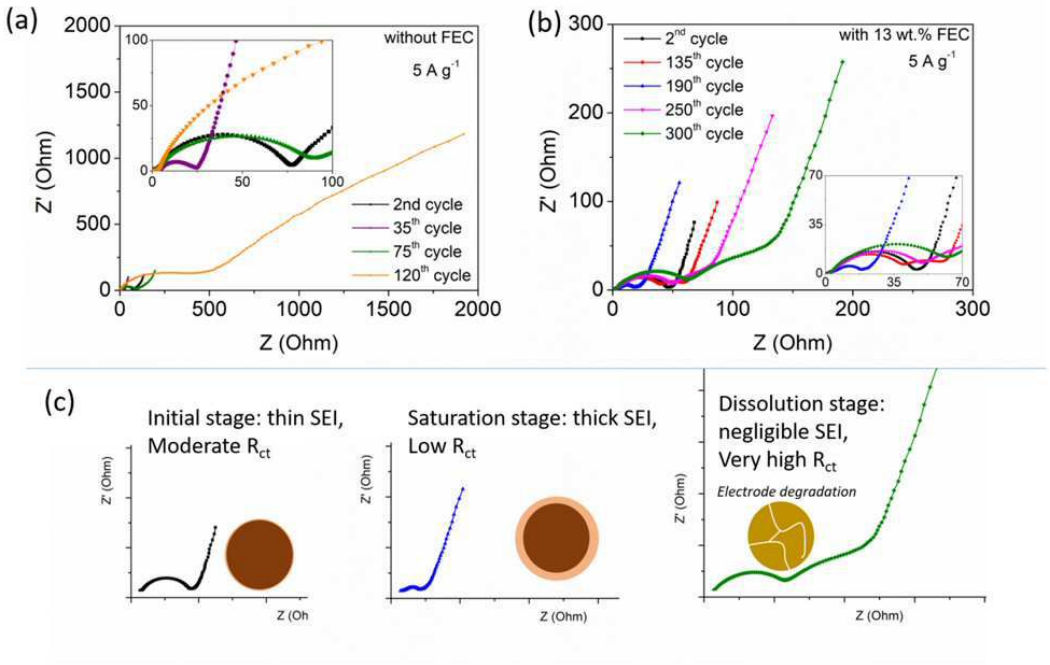
도면17


1 M LiPF6 (EC/DMC)
without FEC
(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
5 A g-1
10 A g-1
20 A g-1
with additive
(13 wt.% FEC)
(b)
without FEC
(c)
1/Q0*(dQ/dV)
Voltage (V) vs Li/Li+
5 A g-1 (2nd cycle)
10 A g-1 (52nd cycle)
10 A g-1 (100th cycle)
with 13 wt.% FEC
(d)
20 A g-1 (102nd cycle)
20 A g-1 (150th cycle)

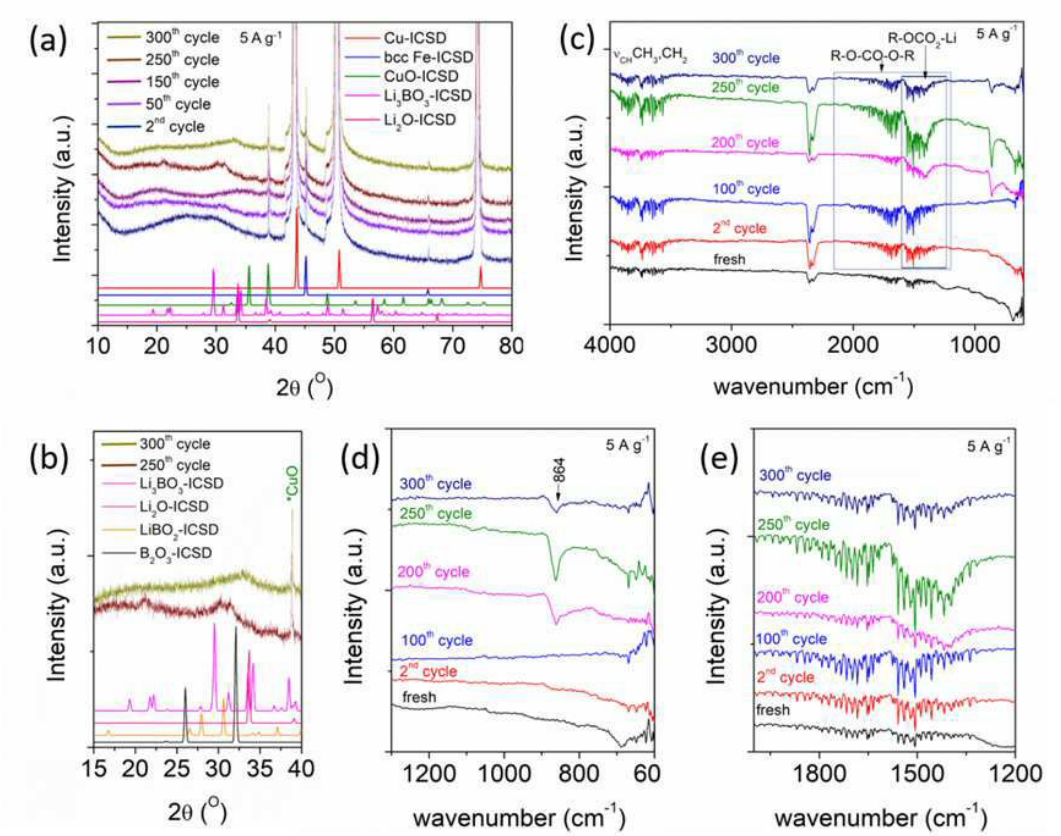
도면18


Sp. Discharge Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency %
Cycle Number
(a)
SEI Growth
Saturation
SEI Dissolution
5 A g-1
1 M LiPF6 (EC/DMC)
(without FEC)
(b)
1 M LiPF6 (EC/DMC) + 13 wt. % FEC
1/Q0 * dQ/dV
Voltage (V) vs Li/Li+
2nd cycle
20th cycle
50th cycle
75th cycle
100th cycle
150th cycle
194th cycle
250th cycle

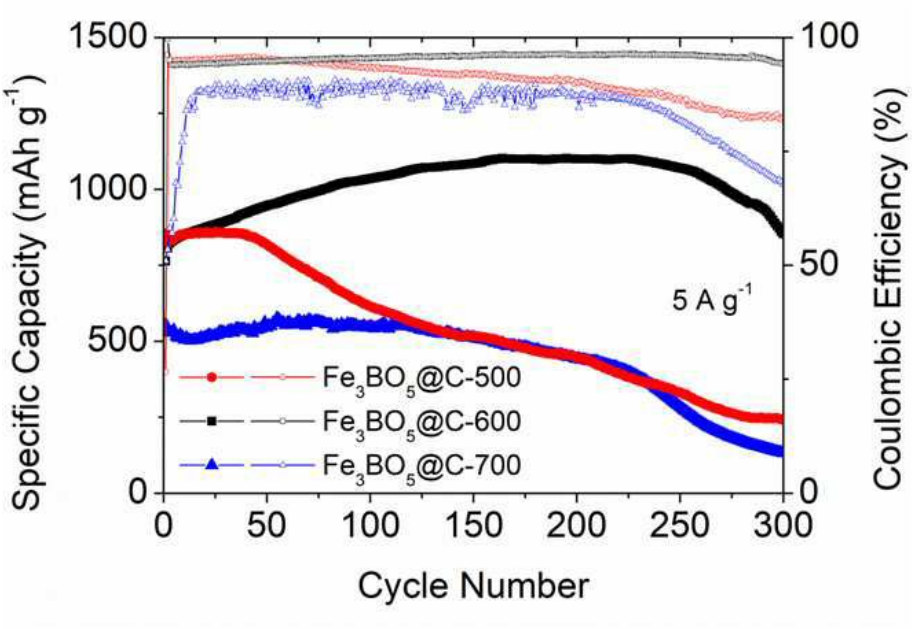
도면19


(a)
without FEC
5 A g-1
2nd cycle
35th cycle
75th cycle
120th cycle
Z' (Ohm)
Z (Ohm)
(b)
with 13 wt.% FEC
5 A g-1
2nd cycle
135th cycle
190th cycle
250th cycle
300th cycle
Z' (Ohm)
Z (Ohm)
(c)
Initial stage: thin SEI,
Moderate Rct
Saturation stage: thick SEI,
Low Rct
Dissolution stage:
negligible SEI,
Very high Rct
Electrode degradation

도면20


(a)
300th cycle
250th cycle
150th cycle
50th cycle
2nd cycle
5 A g-1
Cu-ICSD
bcc Fe-ICSD
CuO-ICSD
Li3BO3-ICSD
Li2O-ICSD
Intensity (a.u.)
2θ (O)
(b)
300th cycle
250th cycle
Li3BO3-ICSD
Li2O-ICSD
LiBO2-ICSD
B2O3-ICSD
*CuO
Intensity (a.u.)
2θ (O)
(c)
300th cycle
250th cycle
200th cycle
100th cycle
2nd cycle
fresh
R-O-CO-O-R
R-OCO2-Li
5 A g-1
Intensity (a.u.)
wavenumber (cm-1)
(d)
5 A g-1
864
300th cycle
250th cycle
200th cycle
100th cycle
2nd cycle
fresh
Intensity (a.u.)
wavenumber (cm-1)
(e)
5 A g-1
300th cycle
250th cycle
200th cycle
100th cycle
2nd cycle
fresh
Intensity (a.u.)
wavenumber (cm-1)

도면21


Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
5 A g-1
Fe3BO5@C-500
Fe3BO5@C-600
Fe3BO5@C-700
0
500
1000
1500
0
50
100
150
200
250
300
0
50
100