(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115462
(43) 공개일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) *C01B 25/45* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/5825 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0007802
(22) 출원일자 2023년01월19일
심사청구일자 2023년01월19일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신복로79번길 14 무거동롯데캐슬 103동 703호
우엔테쭝
울산광역시 남구 신복로 11번길 14, 102호
김지민
울산광역시 남구 삼산로 50 신정오펠리움 1412호
(74) 대리인
특허법인태백

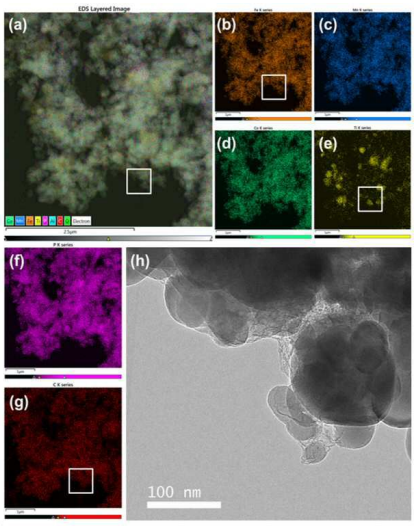
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **하이브리드 코팅막을 포함하는 올리빈 양극 활물질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 하이브리드 코팅막을 포함하는 올리빈 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 양극 활물질 표면에 비정질 탄소와 고체 전해질을 포함하는 하이브리드 코팅층을 형성하여, 우수한 율속 특성(rate capability) 및 사이클 안정성을 달성함으로써, 전반적인 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
C01P 2002/52 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347090
과제번호 2021R1A6A1A03038858
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 화학산업종합연구소
기 여 율 70/100
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711156196
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 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358435
과제번호 2022R1A6C101C732
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(울산화학산업 전주기분석센터)
기 여 율 5/100
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

올리빈 구조를 갖는 양극 활물질; 및

상기 양극 활물질의 표면상에 도포되어 있으며, 하기 화학식 1을 만족하는 리튬 이온 전도성 고체전해질 및 탄소 재료를 포함하는 코팅층;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

[화학식 1]

$Li_{1+x}R_xM_{2-x}(PO_4)_3$

상기 화학식 1에서, R은 Al, B, Sn 및 Ge으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, M은 Ti, Ge 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이며, $0 \leq x < 2$이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질은 하기 화학식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

[화학식 2]

$LiM_xM'_yM''_zN_{1-x-y-z}PO_4$

상기 화학식 2에서, M, M′ , M″ 및 N은 서로 독립적으로 Fe, Mn, Co, Ni및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0 \leq x,y,z \leq 1$, $x+y+z \leq 1$이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소가 도핑된 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 하기 화학식 3을 만족하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

[화학식 3]

$Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$

상기 화학식 3에서, $0 \leq y < 2$이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 재료는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀, 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate) 및 시트르산염(citrate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 6

청구항 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 전극.

청구항 7

청구항 제5항의 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

올리빈 전구체, 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 준비하는 제 1단계;

올리빈 전구체를 합성하는 제 2단계;

상기 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 혼합하는 제 3단계; 및

상기 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 합성하는 제 4단계를 포함하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 올리빈 전구체는 하기 화학식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 2]

$LiM_xM'_yM''_zN_{1-x-y-z}PO_4$

상기 화학식 2에서, M, M′, M″ 및 N은 서로 독립적으로 Fe, Mn, Co, Ni및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0 \leq x,y,z \leq 1$, $x+y+z \leq 1$이다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 올리빈 전구체는 Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소가 도핑된 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 고체 전해질 전구체는 하기 화학식 3을 만족하는 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 3]

$Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$

상기 화학식 3에서, $0 \leq y < 2$이다.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀, 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate) 및 시트르산염(citrate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 제 1단계 및 제 3단계는 회전 속도 200~400 rpm에서 2~4시간 동안 볼밀을 통해 진행되는 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 제 2단계 및 제 4단계에서 합성은 고체 고상법을 통해 행해지는 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제 8 항에 있어서,

상기 제 4단계는 4~6시간 동안 600~700 ℃에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이브리드 코팅막을 포함하는 올리빈 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대전화, 휴대용개인정보단말기(PDA), 노트PC 등 정보통신용 휴대용 전자기기나, 디지털카메라, 캠코더, MP3 등의 휴대용 전자 기기나 전기자전거, 전기자동차 등의 전원으로, 충전과 방전을 거듭하며 사용하는 이차전지의 수요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 현재 시판되는 리튬 전지는 양극에 $LiCoO_2$를, 음극에 탄소를 사용한다.

[0003] 그러나, 양극 활물질의 시작물질인 코발트는 매장량이 적고 고가인 데다가 인체에 대한 독성과 환경오염 문제 때문에 대체 양극 재료 개발이 요망되고 있다. 현재 활발하게 연구 개발되고 있는 양극 활물질 재료로서 $LiNiO_2$, $LiCo_xNi_{1-x}O_2$와 $LiMn_2O_4$ 등을 들 수 있다. $LiCoO_2$와 같은 층상구조를 이루고 있는 $LiNiO_2$는 화학양론비로 재료를 합성하는 데에 어려움이 있을 뿐만 아니라 열적 안정성에 문제가 있어 상품화되지 못하고 있으며, $LiMn_2O_4$는 일부가 저가격 제품에 상품화되어 있다. 4V급 스피넬 양극 활물질인 $LiMn_2O_4$는 시작물질로 망간을 사용한다는 이점은 가지고 있으나, Mn^{3+}에 기인한 얀텔러 뒤틀림 (Jahn-Teller distortion)이라는 구조변이 때문에 수명 특성이 좋지 않다.

[0004] 따라서 보다 경제적이며, 안정성이 있고, 고용량이고, 양호한 사이클 특성을 가진 양극 활물질이 요망되고 있다. 현재 리튬 전지의 양극 활물질로서 올리빈 구조를 갖는 화합물로는 화학식 $Li_xM_yPO_4$(여기서, x는 $0<x\leq2$이고, y는 $0.8\leq y\leq1.2$이며, M은 주기율표 3d족 전이금속이다.)를 예로 들 수 있다.

[0005] $Li_xM_yPO_4$로 표시되는 화합물 중에서 $LiFePO_4$를 리튬 이온 전지의 양극에 사용하는 것이 일본 특허 공개 평9-171827호에 개시되어 있다. $LiFePO_4$는 환경 친화적이고 매장량도 풍부하며 원료가격도 매우 저렴하다. 또한 기존의 양극 활물질 재료보다 쉽게 저전력, 저전압을 구현할 수 있으며, 이론 용량이 170 mAh/g 으로서 전지용량 또한 우수하다.

[0006] 그러나, 상기 $LiFePO_4$의 전구체인 올리빈형 $LiFePO_4$의 합성법인 고상반응법과 습식반응법은 입자크기와 입자형상의 제어가 불가능하며 단일입자로 구성된 분말을 합성하기 어렵다. 즉, 작은 비표면적을 억제하며, 높은 부피에너지밀도를 갖는 올리빈형 양극 활물질의 새로운 합성방법이 필요하다.

[0007] $LiMnPO_4$(4.4 V vs. Li/Li^+), $LiCoPO_4$(4.8 V vs. Li/Li^+) 및 $LiNiPO_4$ (5.1 V vs. Li/Li^+)는 높은 작동 전압을 가지며 상업화된 $LiFePO_4$ (3.4 V vs. Li/Li^+)보다 높은 에너지밀도를 가진다. 따라서 Fe, Mn, Co 및 Ni을 조합한 올리빈 물질의 고용체를 개발한다면 Fe에 의해 상대적으로 높은 전도성을 가질 뿐만 아니라 Mn, Co, Ni과 같은 이온들에 의해 더 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.

[0008] 올리빈 물질은 고유한 낮은 전도성을 갖기에 리튬이온과 전자가 불균형해진다. 이로 인해 리튬 이온 삽입 및 추출이 제한되며 올리빈 양극재의 전기화학적 특성이 악화된다. 탄소코팅에 의해 제공되는 리튬 이온 전도성은 전자 전도성보다 훨씬 작기 때문에 리튬 이온 전도성 코팅은 중요하다. 전자와 리튬 이온 하이브리드 전도층은 리튬이온과 전자의 전도도를 균형 있게 할 것이다. 그러므로 코팅된 물질은 전기화학적 성능을 향상 시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2245002호(2021. 04. 21. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 양극 활물질 표면에 비정질 탄소와 고체 전해질을 포함하는 하이브리드 코팅층을 형성하여, 우수한 율속 특성(rate capability) 및 사이클 안정성을 달성함으로써, 전반적인 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질 및 상기 양극 활물질의 표면상에 도포되어 있으며, 하기 화학식 1을 만족하는 리튬 이온 전도성 고체전해질 및 탄소 재료를 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $Li_{1+x}R_xM_{2-x}(PO_4)_3$

[0014] 상기 화학식 1에서, R은 Al, B, Sn 및 Ge으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, M은 Ti, Ge 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이며, $0 \leq x < 2$이다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 전극을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 올리빈 전구체, 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 준비하는 제 1단계; 올리빈 전구체를 합성하는 제 2단계; 상기 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 혼합하는 제 3단계; 및 상기 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 합성하는 제 4단계를 포함하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 올리빈 양극 활물질 표면에 비정질 탄소와 고체 전해질을 포함하는 하이브리드 코팅층을 형성하고, 상기 올리빈 양극 활물질의 표면이나 입자들 사이에 전자와 리튬 이온을 위한 이동 통로를 제공하여, 우수한 율속 특성(rate capability) 및 사이클 안정성을 달성함으로써, 전반적인 전기화학적 특성을 향상시킨 양극 활물질을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 같은 조건에서 합성된 제조된 양극 활물질의 X선 회절(XRD) 그래프로, (a) pristine LFMP, LFMP@C 및 LFMP@C_LATP; (b) pristine LFMCP, LFMCP@C 및 LFMCP@C_LATP; 및 (c)LATP이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 EDS 이미지 및 고-분해능 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM) 이미지로, (a)는 각 원소 분포에 따른 LFMP@C_LATP의 EDS 층상 이미지로 각각 (b)Fe, (c)Mn, (d)Ti, (e)P, (f)C가 분포된 이미지이다. (g)는 EDS 이미지와 같은 위

치에서의 TEM 이미지이고, (h)는 (a, b, d, f 및 g)에서 정사각형으로 표시된 지역에서 재료의 HR-TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질을 EDS 이미지 및 TEM 이미지로, (a)는 각 원소 분포에 따른 LFMCP@C_LATP의 EDS 층상 이미지로 각각(b)Fe, (c)Mn, (d)Co, (e)Ti, (f)P, (g)C. (h)는 (a, b, e 및 g)에서 정사각형으로 표시된 지역에서의 TEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 라만 스펙트럼(a,c) 및 열중량분석(TGA) 프로파일(b,d)을 나타낸 그래프이다. 도 4(a) 및 4(b)는 LFMP@C 및 LFMP@C_LATP이고, 도 4(c) 및 4(d)는 LFMCP@C 및 LFMCP@C_LATP의 결과 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질인 pristine LFMP, LFMP@C 및 LFMP@C_LATP를 적용한 전극의 전기화학적 특성을 평가한 그래프로, (a)100 mV/s의 스캔 속도로 전류-전압 프로파일, (b)0.05 C에서 충·방전 프로파일, (c)C-rate 성능, (d)1.0 C에서 장기 사이클 성능을 각각 나타낸다(작동 전압 범위: 2.0~4.5 V, vs Li/Li^+).

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질인 pristine LFMCP, LFMCP@C 및 LFMCP@C_LATP를 적용한 전극의 전기화학적 특성을 평가한 그래프로, (a)100 mV/s의 스캔 속도로 전류-전압 프로파일, (b)0.05 C에서 충·방전 프로파일, (c)C-rate 성능, (d)1.0 C에서 장기 사이클 성능을 각각 나타낸다(작동 전압 범위: 2.0~5.0 V, vs Li/Li^+).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0022] 본 발명은 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질의 표면상에 도포되어 있으며, 하기 화학식 1을 만족하는 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료를 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $Li_{1+x}R_xM_{2-x}(PO_4)_3$

[0025] 상기 화학식 1에서, R은 Al, B, Sn 및 Ge으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, M은 Ti, Ge 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이며, $0 \leq x < 2$이다.

[0026] 상기 화학식 1을 만족하는 리튬 이온 전도성 고체 전해질 이외에도 금속산화물, 인산염, 상이한 고체 전해질 등 높은 리튬 이온 전도성, 안정성 및 올리빈 물질과의 호환성을 갖는다면 이에 적용될 수 있다.

[0027] 상기 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질은 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0028] [화학식 2]

[0029] $LiM_xM'_yM''_zN_{1-x-y-z}PO_4$

[0030] 상기 화학식 2에서, M, M′, M″ 및 N은 서로 독립적으로 Fe, Mn, Co, Ni및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0 \leq x,y,z \leq 1$, $x+y+z \leq 1$이다.

[0031] 이 때, 상기 양극 활물질은 Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소가 도핑된 것일 수 있다.

[0032] 상기 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질은 리튬 함유 화합물과 혼합하여 소성함으로써 리튬 이차전지용 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질을 제조할 수 있다. 상기 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질은 구형인 것이 바람직하다. 여기에서, 구형이란 원형, 타원형, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 구형인 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하

는 경우, 구형의 올리빈 구조를 갖는 양극 활물질을 제조할 수 있어 바람직하다.

[0033] 상기 고체 전해질은 하기 화학식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0034] [화학식 3]

[0035] $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$

[0036] 상기 화학식 3에서, $0 \leq y < 2$이다.

[0037] 상기 탄소 전구체는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 고분자 등의 탄소질 화합물 또는 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 무기 공급원, 나아가 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate), 시트르산염(citrate)와 같은 탄소 함유 전구체 등이 사용될 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 전극을 제공한다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0040] 또한, 본 발명은 올리빈 전구체, 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 준비하는 제 1단계; 올리빈 전구체를 합성하는 제 2단계; 상기 고체 전해질 전구체 및 탄소 전구체를 포함하는 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 혼합하는 제 3단계; 및 상기 코팅을 위한 전구체를 상기 올리빈 전구체와 합성하는 제 4단계를 포함하는 올리빈 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0041] 상기 올리빈 전구체는 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0042] [화학식 2]

[0043] $LiM_xM'_yM''_zN_{1-x-y-z}PO_4$

[0044] 상기 화학식 2에서, M, M′, M″ 및 N은 서로 독립적으로 Fe, Mn, Co, Ni및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0 \leq x,y,z \leq 1$, $x+y+z \leq 1$이다.

[0045] 이 때, 상기 올리빈 전구체는 Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소가 도핑된 것일 수 있다.

[0046] 상기 고체 전해질 전구체 하기 화학식 3을 만족하는 것일 수 있다.

[0047] [화학식 3]

[0048] $Li_{1+y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$

[0049] 상기 화학식 3에서, $0 \leq y < 2$이다.

[0050] 상기 탄소 전구체는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 고분자 등의 탄소질 화합물 또는 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 무기 공급원, 나아가 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate), 시트르산염(citrate)와 같은 탄소 함유 전구체 등이 사용될 수 있다.

[0051] 상기 제 1단계 및 제 3단계에서 전구체를 준비는 회전 속도 200 내지 400 rpm에서 2 내지 4시간 동안 볼밀을 통해 진행되는 것일 수 있다.

[0052] 상기 제 2단계 및 제 4단계에서 합성은 고체 고상법을 통해 행해질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 150 내지 200 ℃에서 2 내지 4시간 동안 아르곤 가스 하에서 진행되는 것일 수 있다.

[0053] 본 발명은 올리빈 물질을 합성 및 코팅을 하기 위하여 고체 고상법을 이용하나, 올리빈 물질의 합성과정은 고체 고상법으로 한정되는 것은 아니며, 졸-겔(sol-gel)법, 공침법, 수열 및 용매열 공정과 같은 다양한 방법이 활용될 수 있다.

[0054] 본 발명은 전구물질을 준비하기 위하여 볼밀(ball-milling)을 하였다. 하지만 전구물질의 준비과정이 볼밀로 한정되는 것은 아니다.

[0055] 또한, 상기 제 2단계 및 제 4단계는 4~6시간 동안 600~700 ℃에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것일

수 있으며, 양극재의 전반적인 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서는 올리빈 입자 표면에 안정적인 탄소 및 고체 전해질 층이 필요할 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0059] **<실시예> 양극활물질 제조**

[0060] 재료 합성의 기술적인 scheme은 하기 제 1단계 내지 제 4단계를 포함한다.

[0061] 제 1단계: 올리빈 전구체의 준비하고, 상기 올리빈(olivine) 전구체는 $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ 및 $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$임.

[0062] 제 2단계: 올리빈 전구체들을 합성함.

[0063] 제 3단계: 코팅을 위한 전구체의 준비하며, 구체적으로 코팅을 위한 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 고체 전해질 전구체인 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 및 탄소 전구체를 혼합함.

[0064] 제 4단계: 코팅을 위한 전구체와 올리빈 전구체를 합성함.

[0066] 전구체 준비 방법(제 1단계 및 제 3단계)

[0067] 제 1단계 및 제 3단계에서 모든 전구체들은 볼밀을 통해 준비하였다. $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$, $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$ 및 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$와 같은 최종 산출물의 몰분율에 따라 원재료들의 무게를 달았다. $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$, $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$ 전구체 준비를 위해 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.0%), $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Junsei, 99.0%), $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (AlfaAesar), $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Thermo Fisher Scientific), $NH_4H_2PO_4$ (Junsei, 99.5%) 가 출발물질로 사용되었다. $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) 전구체 준비를 위해 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.0%), $AlOH(OOCCH_3)_2$ (Aldrich, 100.0%), TiO_2 (Aldrich, 100.0%), and $NH_4H_2PO_4$ (Junsei, 99.5%) 가 출발물질로 사용되었다. Sucrose (Junsei, 100%) 를 고운 입자의 형태로 갈아 탄소 공급원으로 사용하였다.

[0068] 아세톤(삼천, 99.7 %) 용매에서 볼밀(Pulverisette, Fritsch)에 의해 각각의 최종 산출물을 위한 원재료들이 혼합되었다. 원재료에 대비하여 지르코니아 볼(Ø=5 mm, SciLab)의 질량비(mass ratio)는 20: 1로 하였다. 이 때, 볼밀의 회전 속도는 300 rpm이고, 볼밀은 약 3시간 동안 진행되었다.

[0070] 재료 합성 방법(제 2단계 및 제 4단계)

[0071] 간단하고 확장성이 뛰어난 고상 반응은 올리빈 재료의 합성 과정인 제 2단계 및 제 4단계로서 후속 코팅 과정에 사용되었다. 전구체들은 120 ℃에서 3시간 동안 아르곤 가스 하, 튜브 도가니(furnace)안에서 퍼지되었고, 이어서 370 ℃에서 4시간 동안 처리되었고, 6시간 동안 670 ℃에서 열처리되었다.

[0073] **<실험예>**

[0074] 물질 특성 확인

[0075] 하이브리드 층의 형성은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima IV, Japan, 10 ~ 80° 의 측정범위와 10° min^{-1}의 Cu Kα선을 이용하여 측정), 고-분해능 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscope, HR-TEM, JEM-2100F With Cs Corrector) 및 에너지 분산형 분광분석기 (Energy dispersive spectroscpoy, EDS), 라만 분광기 (Raman spectroscopy, DXR™ 3, Thermo Fisher Scientific Inc., Woodward, Austin, AZ, USA), 열중량 분석기 (Thermal gravinetric analysis, TGA, DT Q600 대기 상태에

서 10° C/min의 속도로 상온에서 750° C까지 가열)와 같은 다양한 특성 분석 기술에 의해 확인할 수 있었다.

[0077] 전기화학 특성 평가

[0078] 전기화학적 특성을 평가하기 위해서 전극을 제조하였다. 양극 활물질인 합성한 올리빈 물질, 도전재(Super-P), 바인더(PVDF: Polyvinylidene fluoride, Aldrich, M_W = 534,000)를 8:1:1의 비율로 용매(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone, Duksan, HPLC grade)와 혼합하여 슬러리를 제조하고 집전체인 탄소가 코팅된 Al포일에 도포하여 80° C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 이때, 활물질의 질량은 약 3.0 mg·cm^{-2}이다. Cell을 2032-type을 사용하였으며 Ar 분위기의 글러브 박스에서 조립하였다. 전지의 구성에 있어 전해질(Panax Etec Co. Ltd, Korea)은 1.0M $LiPF_6$가 용해된 ED(ethylene carbonate)/DMC (dimethyl carbonate)=1/1 (vol.%)을 사용하였다. 분리막은 다공성 폴리프로필렌 막 (polypropylene membrane)을 사용하였다. 상대전극인 음극은 리튬 호일을 사용하였다. 제조된 코인셀을 이용해 충·방전 특성을 확인하였다. 충·방전 측정기기는 automatic battery cycler인 WonAtech WBCS3000을 이용하여 상온에서 측정하였다. $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ 기반 물질의 전압범위는 2.0-4.5V vs.Li/Li^+을' $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$ 기반 물질의 전압범위는 2.0-5.0 V vs. Li/Li^+으로 고정하여 측정하였다. 고정된 전압범위 내에서 전류 값에 따른 충/방전 용량을 얻을 수 있으며, 충·방전 전류값(1C = 170 mAh/g)을 다른 C-rate에서 다양하게 측정하였다.

[0080] **<실험예 1> X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정**

[0081] 올리빈 물질 및 코팅된 올리빈 물질의 구조 및 결정성을 알아보기 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)을 측정하였다. 이 때 주사범위(2Θ)는 10~80° , 주사속도는 10° /min으로 Cu Kα선을 이용하여 X-ray 경향을 분석하였다. 도 1(a)는 pristine LFMP, LFMP@C, LFMP@C_LATP의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. LFMP의 모든 피크들이 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$의 피크들과 잘 매치되는 것을 확인할 수 있다. LFMP@C 와 LFMP@C_LATP의 모든 XRD 피크들이 pristine LFMP 피크와 잘 매치되는 것을 확인할 수 있다. 이는 코팅을 위한 2-step 합성법이 LFMP의 구조에 영향을 미치지 않음을 의미한다. 또한, 샤프한 피크들이 나타나는 것을 통해 결정화가 잘 된 것을 확인할 수 있다. 세 개의 XRD 패턴들에서 graphitic C에 대한 피크들을 확인할 수 없다. 이는 코팅 이후의 카본의 양이 작고 amorphous 구조를 가지는 카본이 지배적이기 때문이다.

[0082] LFMP@C_LATP의 XRD 패턴을 pristine LFMP와 LFMP@C의 XRD패턴과 비교했을 때 LFMP@C_LATP의 패턴 2Θ 의 24.5° 부근에서 추가적인 작은 피크를 확인할 수 있다. pristine LFMCP, LFMCP@C 및 LFMCP@C_LATP에서도 유사한 양상을 확인할 수 있다(도 1(b)). LFMCP의 구조는 2-step 합성과정에 의해 영향을 받지 않고 기존의 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 세 개의 XRD 패턴들에서 graphitic C 에 대한 피크들을 확인할 수 없다. 뿐만 아니라 LFMCP@C_LATP의 XRD 패턴을 pristine LFMCP와 LFMCP@C의 XRD패턴과 비교했을 때 LFMCP@C_LATP의 패턴 2Θ 의 24.5° 부근에서 추가적인 작은 피크를 확인할 수 있다.

[0083] LFMP@C_LATP 및 LFMCP@C_LATP에서만 관찰되는 24.5° 부근에서 추가적인 작은 피크를 조사하기 위해 동일한 조건에서 LATP를 합성한 후 XRD 패턴을 확인하였다(도 1(c)). LATP의 XRD 패턴을 기준물질 (ICSD#14585)과 비교하였을 때 잘 매치 되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 본 발명에서 제시한 합성 조건이 LATP 형성에 적합함을 알 수 있다. 또한 LATP 2Θ의 약 24.6° 부근에서 나타나는 강한 피크와 LFMP@C_LATP 및 LFMCP@C_LATP에서 나타나는 작은 피크가 유사한 위치에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0084] 따라서, XRD 측정으로부터 올리빈 물질을 합성한 후 LATP 고체 전해질 및 탄소를 코팅하는 2-step 합성방법을 통해 성공적으로 합성할 수 있음을 확인할 수 있다. 합성과정과 코팅과정 모두 올리빈 물질의 결정구조에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0086] **<실험예 2> 고-분해능 투과 전자 현미경(High-resolution transmission elecron microscope, HR-TEM) 및 에너지 분산형 분광분석기(Energy dispersive spectroscopy, EDS) 결과 분석**

[0087] 합성된 물질의 분말입자의 크기와 형상, 분포도를 관찰하기 위해 고-분해능 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscope, HR-TEM, JEM-2100F With Cs Corrector) 및 에너지 분산형 분광분석기 (Energy dispersive spectroscpoy, EDS)를 이용하여 확인하였다. 도 2a 내지 2f는 LFMP@C_LATP의 Fe, Mn, Ti, P 및 C에 해당하는 EDS 층상 이미지를 나타내며, 각 원소의 분포를 확인할 수 있다. Fe, Mn가 잘 분포되어 있음을 확인함에 따라 올리빈 구조를 가지는 고용체 $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$(LFMP)가 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0088] $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$(LATP)에서 Al의 함량이 Ti에 비해 매우 작기 때문에 LATP의 분포는 Ti 원소에 의해 확인할 수 있다. LATP는 올리빈 입자 표면에 잘 분포되거나, 올리빈 입자들과 강하게 연결되는 개별 입자로 형성될 수 있다. LATP는 비교적 높은 온도에서 합성되기 때문에 개별 LATP 입자의 형성이 예상된다. 이러한 합성조건은 더 큰 크기의 입자를 형성하기 위해 일부 작은 크기의 입자들의 이동을 유도하여 열역학적으로 더 안정적으로 만들 수 있다.

[0089] Fe-Mn 및 Ti 원소에 대한 P 원소의 분포는 앞선 XRD 측정에서와 마찬가지로 인산염계 화합물인 LFMP와 LATP의 형성을 확인할 수 있다. LFMP 입자 위에 탄소가 형성되는 것은 Fe-Mn 원소에 대해 C 원소의 분포가 잘 되어있는 것을 통해 확인할 수 있다. 또한 Fe-Mn 원소에 대한 C 원소의 강도가 Ti 원소에 비해 상대적으로 높은 것을 볼 수 있고 이를 통해 LFMP 입자에 탄소와 LATP가 동시에 코팅됨을 확인할 수 있다. LFMP 입자에 탄소와 LATP를 통시에 코팅하는 것은 충/방전 과정에서 전자와 리튬이온 수송 채널을 동시에 제공할 수 있기에 리튬이온 전지에 적용하는 것은 중요하다.

[0090] 도 2g에 나타난 바와 같이, LFMP@C_LATP 입자는 광범위한 입자 크기와 고상법의 자연스러운 결과인 응집된 형태로 합성된다. 또한, C 원소뿐만 아니라 Fe-Mn 및 Ti 원소를 모두 포함하는 영역인 도 2h에서 물질의 HR-TEM 이미지는 탄소의 비정질상 내 입자 간 강한 연결을 확인할 수 있다.

[0091] 한편, 도 3a 내지 3g는 LFMCP@C_LATP의 Fe, Mn, Co, Ti, P 및 C에 해당하는 EDS 층상 이미지를 나타내며, 각 원소의 분포를 확인할 수 있다. Fe, Mn 및 Co가 잘 분포되어 있음을 확인함에 따라 올리빈 구조를 가지는 고용체 $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$(LFMCP)가 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있다. LATP는 상기 LFMP@C_LATP에서 관찰되는 바와 같이 LFMCP 입자 표면에 잘 분포되거나, 올리빈 입자들과 강하게 연결되는 개별 입자로 형성될 수 있다. Fe-Mn-Co 및 Ti 원소에 대한 P 원소의 분포는 앞선 XRD 측정에서와 마찬가지로 인산염계인 LFMCP와 LATP의 형성을 확인할 수 있다.

[0092] 또한 Fe-Mn-Co 원소에 대한 C 원소의 강도가 Ti 원소에 비해 상대적으로 높은 것을 볼 수 있고, 이를 통해 LFMCP 입자에 탄소와 LATP가 동시에 코팅됨을 확인할 수 있다. LFMCP@C_LATP 입자는 도 3h에서 광범위한 입자 크기와 고상법의 자연스러운 결과인 응집된 형태로 합성됨을 확인할 수 있다. 비정질 탄소의 형성은 LFMCP 및 LATP 입자에 상대적으로 질서정연하지 못한 매트릭스의 형성으로 확인할 수 있다.

[0094] **<실험예 3> 라만 분광기(Raman spectroscopy) 결과 분석**

[0095] 상기 탄소의 특성은 도 4a 및 4c에 나타낸 바와 같이 라만 분광기(Raman spectroscopy, DXR™ 3, Thermo Fisher Scientific Inc., Woodward, Austin, AZ, USA)를 통해 한 번 더 확인할 수 있다. LFMP@C, LFMP@C_LATP, LFMCP@C 및 LFMCP@C_LATP 라만 스펙트럼의 약 1334 cm^{-1}와 1592 cm^{-1}에서 각각 비정질 탄소의 A_{1g} 모드와 흑연의 E_{2g} 진동 모드에 해당하는 탄소의 D 와 G밴드를 모두 확인할 수 있다. 또한 비교적 높은 I_D/I_G 값을 확인함에 따라 모든 시료에 대하여 비정질 탄소가 우세함을 알 수 있다.

[0096] 탄소의 양은 일반적으로 고온에서 물질의 중량 감소로 표현될 수 있기에 열중량 분석기(Thermal gravinetric analysis, TGA, DT Q600) 측정을 해주었으며 대기 상태에서 10° C/min의 속도로 상온에서 750° C까지 가열하였다. TGA 측정이 공기 중에서 수행되었기에 탄소의 분해 및 연소에 의한 무게 손실의 일부는 Fe-Mn-Co 원소의 부분적인 산화에 의한 무게 증가에 의해 절충되었다. 따라서, 실제 탄소의 양은 TGA에서 관측한 무게 손실보다 약간 더 많을 수 있다.

[0097] 도 4b 및 4d에 나타난 바와 같이 LFMP@C, LFMP@C_LATP, LFMCP@C, LFMCP@C_LATP에 대하여 각각 2.15%, 2.84%, 1.56%, 2.39%의 중량 감소를 확인할 수 있다. 올리빈 물질에 대한 탄소의 질량은 적지만 리튬 이온 전지에 적용될 때, 탄소의 존재는 입자를 보호하고 전해질 분자를 보존하며 올리빈 물질의 전자 전도도를 향상시키기 위해

이들의 존재는 매우 중요하다.

[0099] **<실험예 4> 전기화학적 특성 평가**

[0100] 전기화학적 특성을 측정하기 위해서 전극을 제조했다. 양극 활물질인 합성한 올리빈 물질, 도전재 (Super-P), 바인더 (PVDF: Polyvinylidene fluoride, Aldrich, M_W=534,000)를 8:1:1의 비율로 용매 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone, Duksan, HPLC grade)와 혼합해 슬러리를 제조하고 집전체인 탄소가 코팅된 Al포일에 도포해 80 ° C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 이때, 활물질의 질량은 약 3.0 mg · cm^{-2}이다. Cell을 2032-type을 사용하였으며 Ar 분위기의 글러브 박스에서 조립하였다. 전지의 구성에 있어 전해질(Panax Etec Co. Ltd, Korea)은 1.0M $LiPF_6$가 용해된 ED(ethylene carbonate)/DMC (dimethyl carbonate)=1/1 (vol.%)을 사용하였다. 분리막은 다공성 폴리프로필렌 막 (polypropylene membrane)을 사용하였다. 상대전극인 음극은 리튬 호일을 사용하였다.

[0101] 제조된 코인셀을 이용해 충·방전 특성을 확인하였다. 충·방전 측정기기는 automatic battery cycler인 WonAtech WBCS3000을 이용하여 상온에서 측정하였다. $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ 기반 물질의 전압범위는 2.0-4.5V vs.Li/Li^+로, $LiFe_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}PO_4$ 기반 물질의 전압범위는 2.0-5.0 V vs. Li/Li^+로 고정하여 측정하였다. 고정된 전압범위 내에서 전류 값에 따른 충/방전 용량을 얻을 수 있으며, 충/방전 전류값(1C=170 mAh/g)을 다른 C-rate에서 다양하게 측정하였다.

[0102] 도 5a 및 6a는 각각 pristine LFMP, LFMP@C, LFMP@C_LATP 및 pristine LFMCP, LFMCP@C, LFMCP@C_LATP의 전류-전압 프로파일을 나타낸다. 코팅은 올리빈 물질, 특히 LFMCP의 경우 통상적인 것 보다 상대적으로 높은 작동 전압에서 전기화학적 성능을 향상시키는 것을 확인할 수 있다. pristine 물질들과 탄소 코팅만 되어있는 물질들과 비교해 LFMP@C_LATP 및 LFMCP@C_LATP는 2.2~2.8V의 낮은 전압범위에서 전기화학적 피크를 가지는 것을 확인할 수 있으며 이는 LATP에 의한 것일 수 있다.

[0103] LATP는 도 5(b) 및 도 6(b)에 나타낸 바와 같이 올리빈 물질의 전반적인 성능에 중요한 역할을 한다. LATP 코팅을 통해 올리빈 물질은 상대적으로 낮은 전압에서 충전되기 시작한다. 낮은 전압에서의 리튬 이온의 추출은 올리빈 물질의 중심부로부터 입자 표면으로 리튬 이온의 수송을 지속적으로 유도하는 구배(gradient)를 유발할 수 있다. LFMP@C_LATP와 LFMCP@C_LATP의 충전 과정에서 리튬이온의 수송이 더 많이 전달되고 이에 따라 방전 과정에서 리튬이온이 더 많은 공간에 저장된다.

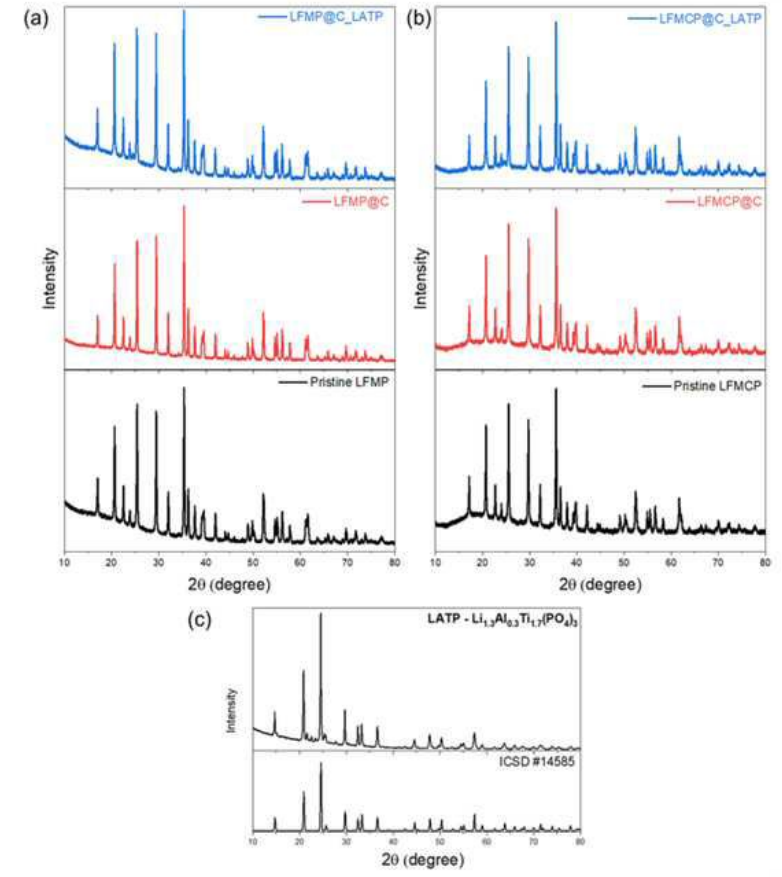
[0104] 그 결과, LFMP@C_LATP와 LFMCP@C_LATP는 각각 도 5c, 5d, 6c 및 6d에서 나타낸 바와 같이 향상된 C-rate 및 Long cycle 성능을 나타낸다. LFMP@C_LATP는 0.05C의 첫 번째 사이클에서 162.1 mAh g^{-1}로 가장 높은 방전용량을 보여주며, 1.0C의 첫 번째 사이클에서 132.9 mAh g^{-1}의 방전용량을 보여준다. 또한, 50사이클 후 92%의 유지율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0105] LFMCP@C_LATP는 0.05 C의 첫 번째 사이클에서 142.8 mAh g^{-1}로 가장 높은 방전용량을 보여주며, 1.0 C의 첫 번째 사이클에서는 131.9 mAh g^{-1}의 방전용량을 보여준다. 또한 50 사이클 후 54 %의 유지율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 1.0 C에서 LFMCP@C_LATP에 대해 관찰된 낮은 용량 유지율은 통상보다 높은 작동 전압범위인 2.0~5.0 V에서 전해액의 분해에 의한 것일 수 있다.

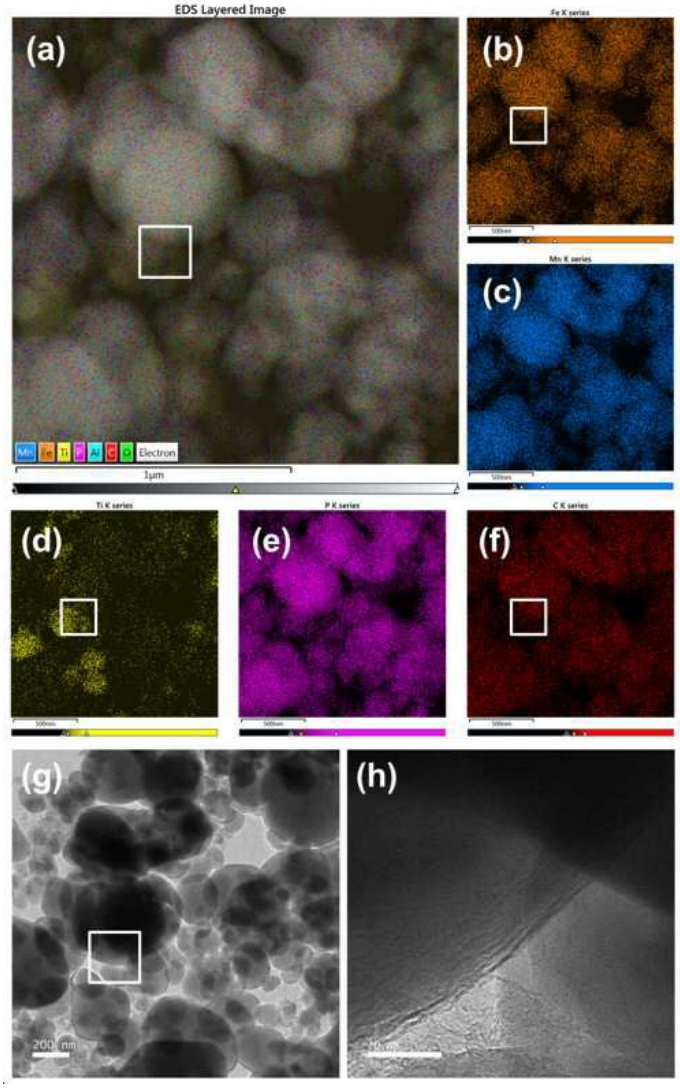
[0107] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

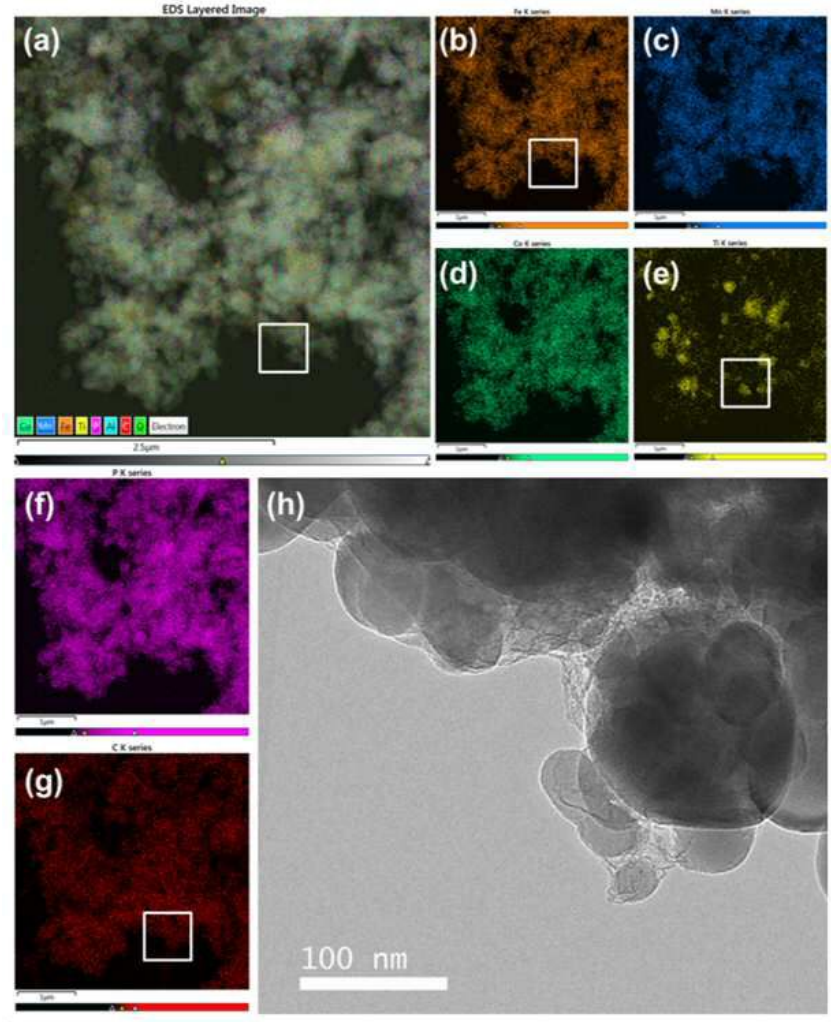
도면1


(a)
LFMP@C_LATP
LFMP@C
Pristine LFMP
Intensity
2θ (degree)
(b)
LFMCP@C_LATP
LFMCP@C
Pristine LFMCP
Intensity
2θ (degree)
(c)
LATP - Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3
ICSD #14585
Intensity
2θ (degree)

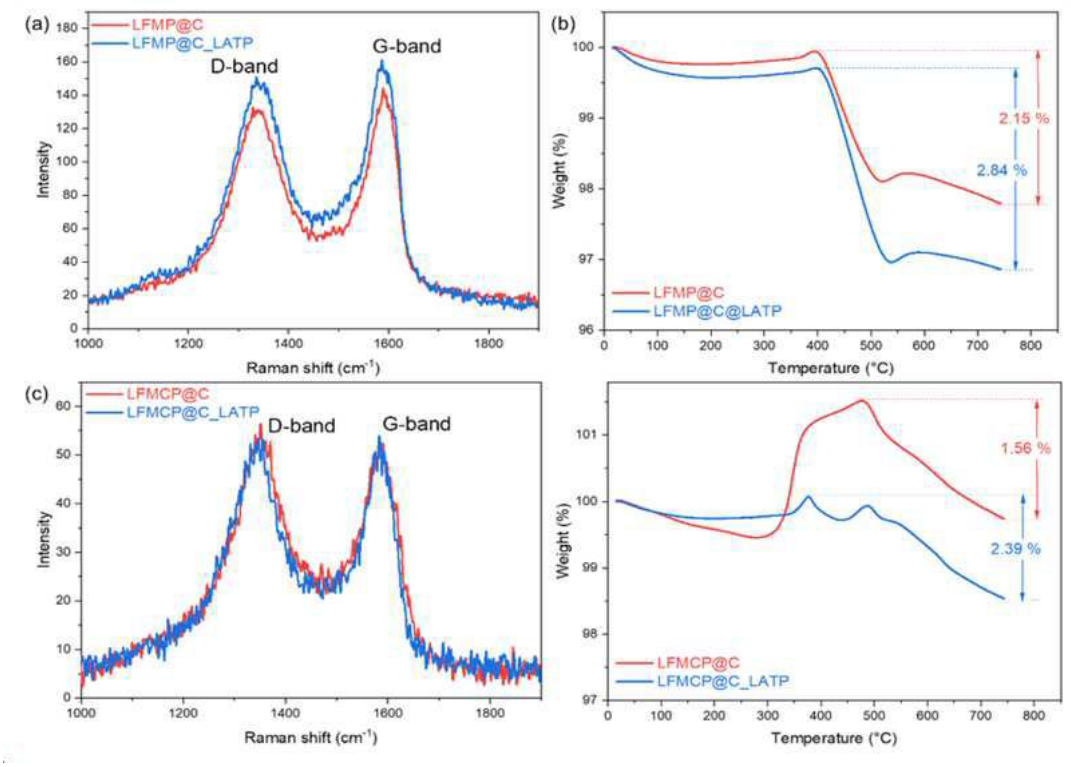
도면2



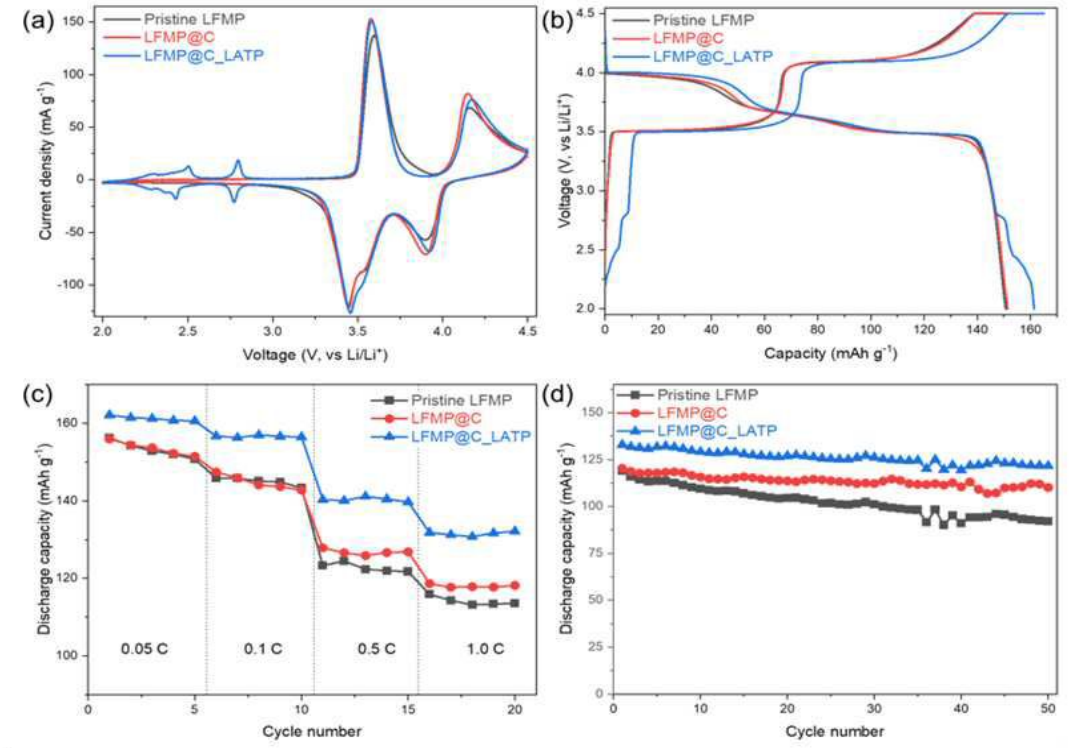
도면3



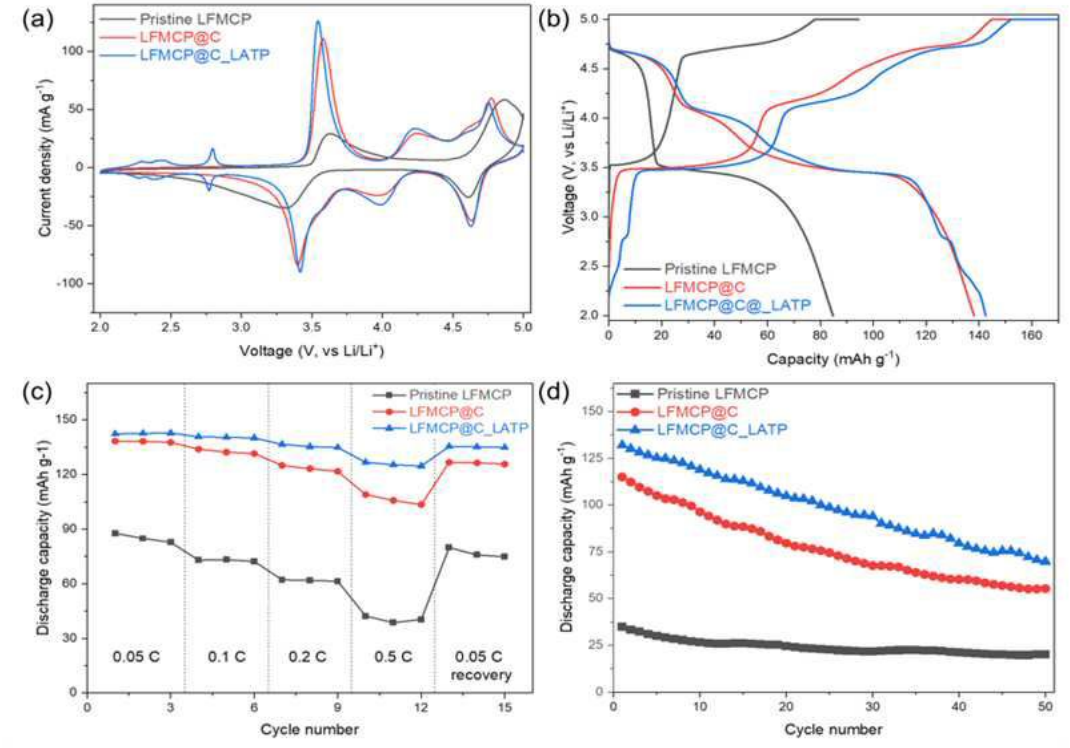
도면4


(a)
LFMP@C
LFMP@C_LATP
D-band
G-band
Intensity
Raman shift (cm-1)
(b)
Weight (%)
2.15 %
2.84 %
LFMP@C
LFMP@C@LATP
Temperature (°C)
(c)
LFMCP@C
LFMCP@C_LATP
D-band
G-band
Intensity
Raman shift (cm-1)
Weight (%)
1.56 %
2.39 %
LFMCP@C
LFMCP@C_LATP
Temperature (°C)

도면5


(a)
Pristine LFMP
LFMP@C
LFMP@C_LATP
Current density (mA g-1)
Voltage (V, vs Li/Li+)
(b)
Pristine LFMP
LFMP@C
LFMP@C_LATP
Voltage (V, vs Li/Li+)
Capacity (mAh g-1)
(c)
Pristine LFMP
LFMP@C
LFMP@C_LATP
Discharge capacity (mAh g-1)
0.05 C
0.1 C
0.5 C
1.0 C
Cycle number
(d)
Pristine LFMP
LFMP@C
LFMP@C_LATP
Discharge capacity (mAh g-1)
Cycle number

도면6


(a)
Pristine LFMCP
LFMCP@C
LFMCP@C_LATP
Current density (mA g-1)
Voltage (V, vs Li/Li+)
(b)
Voltage (V, vs Li/Li+)
Capacity (mAh g-1)
Pristine LFMCP
LFMCP@C
LFMCP@C@_LATP
(c)
Discharge capacity (mAh g-1)
0.05 C
0.1 C
0.2 C
0.5 C
0.05 C recovery
Cycle number
(d)
Discharge capacity (mAh g-1)
Cycle number