(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0032791
(43) 공개일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01C 3/12 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01C 3/12 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2023-0187947
(22) 출원일자 2023년12월21일
심사청구일자 2023년12월21일
(30) 우선권주장
1020230115593 2023년08월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경북대학교 산학협력단
대구광역시 북구 대학로 80, 경북대학교내(산격동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이지훈
대구광역시 북구 대학로 80
이현정
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 12 항

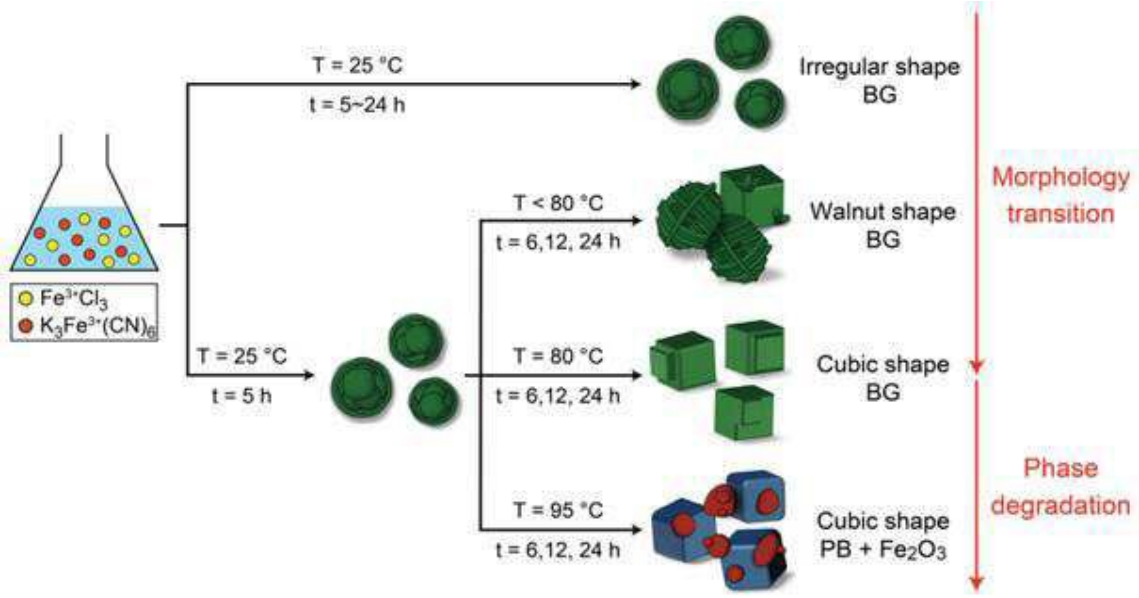
(54) 발명의 명칭 **베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료**

(57) 요 약

본 발명은 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료에 관한 것으로, 철염 및 페리-시안화 복합체를 25 ℃에서 반응시켜 1차 공침을 통해 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린 침전물을 포함한 용액을 80℃에서 2차 공침 시켜 육면체(Cube) 형태로 합성함으로써, 잘 정렬된

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



<100> 방향의 이온 확산 채널을 확보하고 있어 리튬 이온 전지의 양극 소재로 활용 시, 기존의 베를린 그린에 비해 우수한 전기화학 성능을 나타내는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체는 리튬에 비해 이온 반경이 더 큰 소듐 이온 전지의 양극 소재로서도 육면체 베를린 그린은 높은 에너지 밀도와 고출력, 장수명 특성을 유지하여 차세대 이차전지의 양극 소재로서의 가능성을 보여주었다.

또한, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체는 킬레이트제 또는 수열 공정을 사용하지 않고, 기존의 육면체 베를린 그린을 만드는데 있어 필요한 높은 에너지가 필요한 공정(예: 수열합성, 2일)이나, 강산(예: 염산), 후처리(리튬/페릴렌/디메톡시에탄 용액을 활용한 사전 리튬화)를 이용할 필요가 없으므로 매우 쉽고 간단한 방법에 의해 베를린 그린 육면체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
이주현
대구광역시 북구 대학로 80

허정연
대구광역시 북구 대학로 80

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191637
과제번호	2022R1C1C1004171
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	용융염을 이용한 고밀도 단일원자형 촉매자리를 갖는 단일원자촉매 합성과 이를 이용한 수소 매개 탄소 저감형 전기화학 업사이클링 반응
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경북대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

철염 용액 및 페리-시안화 복합체 전구체 용액을 저온에서 교반하여 반응시키는 제1 단계;

상기 반응에 의해 합성된 생성물은 용액 내에 정치하여 1차 침전시키는 제2 단계; 및,

상기 1차 침전시킨 생성물을 포함하는 용액을 고온에서 환류하여 2차 침전시키는 제3 단계;

를 포함하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서, 철염은 염화철(III), 황산철(III) 또는 질산철(III)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서, 페리-시안화 복합체는 페리시안화 칼륨(III), 헥사시아노 페레이트 삼나트륨(III)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것인 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 단계에서, 저온은 25±1℃인 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서, 정치는 5~24 시간 정치하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 고온은 80±1℃인 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 환류는 6~24 시간 환류하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3 단계 이후에, 침전물을 세척 및 동결건조하는 후처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 세척은 에탄올과 탈이온수로 세척하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 동결건조는 24±2시간 수행하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 따른 합성방법에 의해 합성되는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체.

청구항 12

청구항 11의 베를린 그린 육면체를 사용한 양극재를 포함하는 배터리 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 1차 공침을 통해 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린 침전물을 포함한 용액을 2차 공침시켜 육면체로 합성하고, 이를 배터리 소재인 양극재로 사용하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 비용 효율적인 리튬 이온 배터리 (Lithium ion battery; LIB)용 양극 소재로, 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogues, 이하 'PBA'라 한다.)가 기존의 전이 금속(TM) 기반 층상 산화물 (예: $Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ 및 $Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$)과 다가 음이온 화합물 (예: $LiFePO_4$)의 대체재로서 주목받고 있다.

[0004] $A_xFe[Fe(CN)_6]$의 화학식을 갖는 PBA는 <100> 방향으로의 넓은 이온 확산 채널이 잘 배열되어 있어 다양한 종류의 양이온을 삽입·탈리할 수 있어 에너지 저장 재료로 큰 주목을 받고 있다. PBA 중에서도 베를린 그린(Berlin Green; BG, $Fe[Fe(CN)_6]$)은 격자 내 알칼리 이온을 포함하지 않으며, 총 2개의 양이온을 삽입·탈리할 수 있어

가장 이상적인 단/다가 이온 전지의 양극 소재라고 할 수 있다.

[0005] 그럼에도 불구하고 기존의 공침(Co-precipitation) 과정을 통해 합성된 베를린 그린은 무작위적으로 불규칙한 모양의 입자 형태로 합성되므로 고속 작업에서 용량이 제한되는 특성 및 수명 유지에 한계가 있었다.

[0006] 일반적으로 PBA는 수용액에서 전이금속(transition metal, TM)원과 페로/페리-시안화 복합체를 이용하여 단순 공침법으로 제조할 수 있으며, $A_xFe_2(CN)_6$의 화학식을 가지며, 여기서 A는 알칼리 이온을 나타내며, 로우스핀(LS) 및 하이스핀(HS) Fe 이온은 각각 시아노 그룹의 C 및 N 원자와 선택적으로 배위된다.

[0007] A-site를 차지하는 알칼리 이온 개수 x 값과 그에 따른 Fe 이온의 산화수 상태에 따라 PBA는 프러시안 화이트(PW, x = 2, Fe^{2+}(LS)-CN-Fe^{2+}(HS)), 프러시안 블루(PB, x = 1, Fe^{2+}(LS)-CN-Fe^{3+}(HS)) 및 베를린 그린(BG, x = 0, Fe^{3+}(LS)-CN-Fe^{3+}(HS))의 세 가지 상으로 다양할 수 있다.

[0008] 이전 연구에서는 PBA가 다양한 이온 저장 기능(예: Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} 및 Zn^{2+})과 함께 40~150 mAh g^{-1}의 적절한 비용량을 나타냄을 보여주었다. 그러나, 핵 생성 속도가 침전 중 결정 성장보다 빠르면, 상당량의 Fe 공극 및 제올라이트성 결정수 분자가 PBA 골격체에서 발견되어 사이클 동안 배터리 성능이 저하된다.

[0009] 이러한 제한 사항을 해결하기 위해 결정화 속도를 제어하고 구연산염, 아스코르브산 및 폴리(비닐피롤리돈)과 같은 킬레이트제 및/또는 수열 합성법을 도입하였다. $[Fe(CN)_6]$ 공극이 억제된 완전히 나트륨화된 프러시안 화이트(PW) 상의 성공적인 합성에도 불구하고, 낮은 수율과 주의 깊은 합성/세척 조건은 실제 응용에 적용할 수 없다. 또한, 준비된 PW 샘플은 모든 Fe 이온의 산화수가 2가이기 때문에 공기 및 수분 노출에 의한 Fe 산화에 취약하여 부적합한 양극 재료가 될 수 있다.

[0010] 이러한 관점에서 볼 때, 골격체 내의 모든 Fe 이온이 3가이기 때문에 골격체가 공기 노출에 저항성을 갖게 하므로 PBA 계열 중에서 빈 A 사이트를 통해 -캐리어 이온의 삽입/탈리가 가능한 이상적인 양극 플랫폼이 된다. 또한, BG는 가격이 저렴하여 오랫동안 산업계와 학계에서 활발하게 연구되고 있다. 그럼에도 불구하고 잘 정렬된 <100> 확산 채널이 있는 육면체 형상의 BG를 합성하는 것은 어렵기 때문에 전술한 결정화는 무작위 방식으로 급속하게 진행되므로 그 형태를 제어할 가능성은 거의 없다.

[0011] 더욱이, 킬레이트제 및 수열 합성을 이용한 종래의 전략에서는 알칼리 이온이 BG 골격체에 쉽게 통합될 수 있기 때문에 BG 육면체를 달성할 수 없으며, BG 상보다는 프러시안 블루(PB) 또는 프러시안 화이트(PW) 상이 형성되는 문제점이 있다.

[0012] 따라서, 본 발명자들은 1차 공침을 통해 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린 침전물을 포함한 용액을 2차 공침시켜 육면체로 합성하는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 미국 공개특허공보 US2021/0194031호(2021.06.24. 공개) CARBON DIOXIDE-FORMATE REDOX FLOW BATTERY SYSTEM

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0147643호(2022.11.03.공개) 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물, 그 제조 방법, 및 관련 양극판, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-2207619호(2021.01.20.등록) 프러시안 블루 아날로그를 사용한 리튬-전이금속 산화물 제조 방법, 리튬-전이금속 산화물, 및 리튬 이차 전지

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba,J. Power Sources, 2018, 378, 322-330.

(비특허문헌 0002) X. Wu, C. Wu, C. Wei, L. Hu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Wang and H. Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5393-5399.

(비특허문헌 0003) S. Wheeler, I. Capone, S. Day, C. Tang and M. Pasta, Chem. Mater., 2019, 31, 2619-2626.

(비특허문헌 0004) J.-H. Lee, J.-G. Bae, H. J. Lee and J. H. Lee, J. Energy Chem.,2022, 70, 121-128.

(비특허문헌 0005) T. Huang, G. Du, Y. Qi, J. Li, W. Zhong, Q. Yang, X. Zhang and M. Xu, Inorg. Chem. Front., 2020, 7, 3938-3944.

(비특허문헌 0006) X. Wu, M. Shao, C. Wu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 23706-23712.

(비특허문헌 0007) T. Shao, C. Li, C. Liu, W. Deng, W. Wang, M. Xue and R. Li, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 1749-1755.

(비특허문헌 0008) S. Phadke, R. Mysyk and M. Anouti, J. Energy Chem., 2020,40, 31-38.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 1차 공침을 통해 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린 침전물을 포함한 용액을 2차 공침시켜 육면체로 합성하고, 이를 배터리 소재인 양극재로 사용하는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 철염 용액 및 페리-시안화 복합체 용액을 저온에서 교반하여 반응시키는 제1 단계; 상기 반응에 의해 합성된 생성물은 용액 내에 정치하여 1차 침전시키는 제2 단계; 및, 상기 1차 침전시킨 생성물을 포함하는 용액을 고온에서 환류하여 2차 침전시키는 제3 단계;를 포함하는 베를린 그린 육면체의 합성방법을 제공하는 것을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0019] 상기 제1 단계에서, 철염은 염화철(III), 황산철(III) 또는 질산철(III)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 제1 단계에서, 페리-시안화 복합체는 페리시안화 칼륨(III), 헥사시아노 페레이트 삼나트륨(III)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 제1 단계에서, 저온은 25±1℃이고, 상기 제2 단계에서, 정치는 5~24 시간 정치하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 제3 단계에서, 고온은 80±1℃이고, 환류는 6~24 시간 환류하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 제3 단계 이후에, 침전물을 세척 및 동결건조하는 후처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 세척은 에탄올과 탈이온수로 세척하고, 상기 동결건조는 24±2시간 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 그리고 본 발명은 상기의 합성방법에 의해 합성되는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체과 상기 베를린 그린 육면체를 사용한 양극재를 포함하는 배터리 재료를 제공하는 것을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 철염 및 페리-시안화 복합체를 25℃에서 반응시켜 1차 공침을 통해 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린 침전물을 포함한 용액을 80℃에서 2차 공침 시켜 육면체(Cube) 형태로 합성함으로써, 잘 정렬된 <100> 방향의 이온 확산 채널을 확보하고 있어 리튬 이온 전지의 양극 소재로 활용 시, 기존의 베를린 그린에 비해 우수한

전기화학 성능을 나타내는 효과가 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체는 리튬에 비해 이온 반경이 더 큰 소듐 이온 전지의 양극 소재로서도 육면체 베를린 그린은 높은 에너지 밀도와 고출력, 장수명 특성을 유지하여 차세대 이차전지의 양극 소재로서의 가능성을 보여주었다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체는 킬레이트제 또는 수열 공정을 사용하지 않고, 기존의 육면체 베를린 그린을 만드는데 있어 높은 에너지가 필요한 공정(예: 수열합성, 2일)이나, 강산(예: 염산)을 이용할 필요가 없으므로 매우 쉽고 간단한 방법에 의해 베를린 그린 육면체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 일련의 BG에 대한 합성 경로를 보여주는 개략도이고,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 대표적인 샘플의 특성화를 나타내는 도면들이며,

도 3은 c-BG-80/24 및 i-BG-25/24의 리튬 이온 배터리(LIB)에 대한 전기화학적 평가 결과를 나타내는 도면들이며,

도 4는 c-BG-80/24에 대한 XAFS 특성화를 나타내는 도면들이며,

도 5는 c-BG-80/24의 실시간 싱크로트론(In situ synchrotron) XRD 분석 결과를 나타내는 도면들이며,

도 6은 i-BG-25/t 샘플의 (A) XRD 패턴, (B) SEM 이미지 및 (C) 입자 크기 분포 곡선이며,

도 7은 wn-BG-60/t 샘플의 (A) XRD 패턴, (B) SEM 이미지 및 (C) 입자 크기 분포 곡선이며,

도 8은 wn-BG-70/t 샘플의 (A) XRD 패턴, (B) SEM 이미지 및 (C) 입자 크기 분포 곡선이며,

도 9는 c-BG-80/t 샘플의 (A) XRD 패턴, (B) SEM 이미지 및 (C) 입자 크기 분포 곡선이며,

도 10은 c-PB-95/t 샘플의 (A) XRD 패턴, (B) 16.5° ~18.5° 의 2Θ 범위에서 확대된 XRD 패턴 및 (C) SEM 이미지 및 (D) 입자 크기 분포 곡선이며,

도 11은 i-BG-25/24, wn-BG-60/24 및 c-BG-80/24의 TGA/DSC 프로파일이며,

도 12는 환류 온도에 따른 (400) 면 피크에 대한 변화를 표시하기 위해 34.5° ~36.5° 의 2Θ 범위에서 도 2A의 확대된 XRD 프로파일이며,

도 13은 23.5° ~26.5° 및 33.5° ~41.5° 의 2Θ 범위에서 i-BG-25/24와 c-BG-80/24 사이의 XRD 피크의 폭을 비교한 도면이며,

도 14는 (A)i-BG-25/24 및 (B) c-BG-80/24의 10mA g^{-1}의 전류 밀도에서 첫 번째 사이클의 정전류에서의 갈바노스태틱 충방전 곡선이며,

도 15는 (A), (B) GITT 곡선 및 (C), (D) 충전/방전 프로세스 동안 계산된 리튬의 확산계수(D_{Li}) 도면이며,

도 16(A) 내지 (F)는 wn-BG-60/24 및 c-PB-95/24 의 리튬 이온 배터리(LIB)에 대한 전기화학적 평가 도면이며,

도 17(A) 내지 (D)는 소듐 이온 배터리(SIB)에서 c-BG-80/24의 전기화학적 평가 도면이며,

도 18(A) 내지 (D)는 i-BG-25/24 에 대한 XAFS 특성화 도면이며,

도 19(A) 내지 (D)는 i-BG-25/24 의 실시간 싱크로트론 XRD 분석 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시 예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0033] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0034] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0036] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 베를린 그린 육면체의 합성방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 철염 용액 및 페리-시안화 복합체를 저온에서 교반하여 반응시키는 제1 단계; 상기 반응에 의해 합성된 생성물은 용액 내에 정치하여 1차 침전시키는 제2 단계; 및, 상기 1차 침전시킨 생성물을 포함하는 용액을 고온에서 환류하여 2차 침전시키는 제3 단계;를 포함한다.

[0037] 상기 제1 단계에서,철염은 염화철(III), 황산철(III) 또는 질산철(III)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것이 바람직하며, 구체적으로는 염화철(III) 6수화물인 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 상기 제1 단계에서, 페리-시안화 복합체는 페리시안화 칼륨(III), 헥사시아노 페레이트 삼나트륨(III)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것이 바람직하며, 구체적으로는 페리시안화 칼륨(III)인 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 철염과 페리-시안화 복합체의 혼합량은 당량 대 당량으로 혼합하는 것이 바람직하며, 철염과 페리-시안화 복합체 중 과량 혼합되는 화합물이 있을 경우에는 용액 내에 미반응의 화합물이 잔존하게 되므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0040] 상기 제1 단계에서, 25±1℃의 저온에서 격렬하게 교반하면서, 0.1M 염화철(III) 6수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 50mL) 용액을 0.1M 페리시안화 칼륨(III)($K_3[Fe(CN)_6]$, 50mL) 용액에 첨가하면, 도 1에서와 같이 1차 공침 온도인 25±1℃에서 얻은 불규칙한 형상의 베를린 그린(BG)이 합성된다.

[0041] 본 단계에서 교반시 온도가 상기에서 한정한 범위 미만이 될 경우에는 전구체간 반응 및 응집이 이루어질 수 있는 열에너지가 부족하여 입자가 침전되지 못해 베를린 그린이 합성되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 핵 생성 속도가 빨라져 전구체들이 무작위적으로 응집되면서 격자 내 알칼리 이온이 삽입되어 베를린 그린이 아닌 프러시안 블루 및 프러시안 화이트 상으로 합성될 우려가 있다.

[0042] 상기 제2 단계에서는 제1 단계에 의해 합성된 불규칙한 형상의 베를린 그린(BG)을 침전시키는 단계로서, 다양한 침전 시간의 조건에 따라 5~24 시간 정치하여 녹색을 띤 입자를 침전(1단계)시키는 것이 바람직하다.

[0043] 본 단계에서 침전시간이 상기에서 한정한 범위 미만이 될 경우에는 전구체간 반응 및 응집이 이루어질 수 있는 시간이 부족하여 입자가 침전되지 못해 불규칙한 형상의 베를린 그린을 합성할 수 없고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 침전 시간이 길어짐에 따라 입자 형상 및 크기 차이가 거의 없기 때문에, 경제적인 측면을 고려하면 합성 시간을 길게할 필요가 없다.

[0044] 상기 제3 단계에서는 제2 단계에서 침전시킨 녹색의 불규칙한 형상의 베를린 그린(BG) 침전물이 함유된 용액은 고온인 80±1℃에서 6~24 시간 환류하여 2차 공침시켜 녹색의 베를린 그린(BG) 육면체 형상의 침전물을 침전시키는 것이 바람직하다.

[0045] 본 단계에서 한정한 온도 및 환류시간이 상기에서 한정한 범위 미만이 될 경우에는 면심 입방 구조(FCC,

$Pm\bar{3}m$)를 갖는 베를린 그린 육면체 형상이 아닌, 단순 입방 구조(SC, $Pm\bar{3}m$)를 갖는 베를린 그린 중간상 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x \approx 15$)이 합성될 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 베를린 그린이 아닌 프러시안 블루로 합성될 뿐만 아니라 PBA골격의 시안기가 분해되어 철이 산소와 반응함으로써 산화철이 생성되어 전기화학적 성능을 저하시킬 우려가 있다.

[0046] 참고로, 도 1은 베를린 그린(BG) 육면체 합성을 위한 two-step 공침 과정과 각 단계의 BG 모폴로지를 보여주는 도면으로, 1차 공침 온도인 25℃에서 얻은 불규칙한 형상의 BG를, 고온에서 2차 공침 시킬 때 온도에 따른 BG 모폴로지 차이를 보여준다. 2차 공침 온도가 80℃일 때 육면체 BG를 얻을 수 있고, 80℃보다 낮은 온도에서는 중간상이 관찰된다. 95℃에서는 BG가아닌 다른 PBA 상으로 합성되고, 시안기가 분해되면서 산화물이 생성된다. 따라서 육면체 BG를 얻기 위해서는 적절한 합성 온도를 설정하는 것이 중요하다는 것을 보여준다.

[0047] 상기 제3 단계 이후에, BG 침전물을 세척 및 동결건조하는 후처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 BG 침전물은 불순물을 제거하기 위하여 에탄올과 탈이온수로 번갈아 수회 세척한 다음, BG 침전물의 수분을 제거하기 위하여 ~10^{-2} Torr에서 24±2시간 동안 동결건조를 수행하는 것이 바람직하다.

[0048] 본 단계에서 한정한 동결건조 시간이 상기에서 한정한 범위 미만이 될 경우에는 BG 침전물의 수분이 완전히 제거되지 않아 고체 파우더를 얻지 못해 이후 실험을 진행할 수 없고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 파우더가 이미 완전히 건조된 후에도 진공 및 건조에 에너지가 사용되므로 불필요한 에너지가 소모될 수 있다는 우려가 있다.

[0050] 그리고 본 발명은 상기의 합성방법에 의해 합성되는 것을 특징으로 하는 베를린 그린 육면체를 사용하여 배터리 재료인 양극재를 제조할 수 있다.

[0051] 따라서, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체(Cube)는 잘 정렬된 <100> 방향의 이온 확산 채널을 확보하고 있어 리튬 이온 전지의 양극 소재로 활용 시, 기존의 베를린 그린에 비해 우수한 전기화학 성능을 나타내며, 또한, 리튬에 비해 이온 반경이 더 큰 소듐 이온 전지의 양극 소재로서도 육면체 베를린 그린은 높은 에너지 밀도와 고출력, 장수명 특성을 유지하여 차세대 이차전지의 양극 소재로서의 가능성을 보여주었다.

[0053] 이하, 본 발명에 따른 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료를 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0055] 1. 베를린 그린(BG) 제조

[0056] 일련의 BG는 침전 온도와 지속 시간이 다른 수성(aqueous) 조건에서 단순 공침에 의해 합성하였다. 본 실시예에서 사용된 모든 화학물질은 달리 명시되지 않는 한 Sigma Aldrich에서 구입한 것이다.

[0058] (실시예 1) 1차 공침

[0059] 25 ℃에서 격렬하게 교반하면서 0.1M 염화철(III) 6수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 50mL) 용액을 0.1M 페리시안화 칼륨(III)($K_3[Fe(CN)_6]$, 50mL) 용액에 첨가하여 5~ 24h의 다양한 침전 시간 동안 녹색을 띤 입자를 침전(1단계)시켰다.

[0060] 별도로, 상기에서 침전시킨 샘플의 일부는 평가를 위하여 에탄올과 탈이온수로 잘 세척한 후 24시간 동안 동결건조(Operon, SVQ-120, ~10^{-2} Torr)하였다. 침전 시간이 다른 일련의 i-BG 샘플은 "i-BG-25/t,"로 표시되고 25와 t는 각각 침전 온도와 시간 (즉, 5, 6, 12, 17 및 24시간)을 나타낸다.

[0062] (실시예 2) 2차 공침

[0063] 일련의 육면체 BG 샘플은 i-BG-25/5을 포함하는 상기 용액을 60~95℃ 고온에서 환류하여 녹색을 띤 입자를 침전(2단계)시킴으로써 얻을 수 있었다. 얻은 샘플을 에탄올과 탈이온수로 잘 세척한 후 24시간 동안 동결 건조(Operon, SVQ-120, ~10^{-2} Torr)하였다.

[0064] 각 c-BG는 "c-BG-T/t"로 표시되었으며, 여기서 T와 t는 환류 온도(즉, 60, 70, 80 및 95℃)와 시간(즉, 6, 12 및 24시간)을 각각 나타낸다.

[0066] 2. 분석 방법

[0067] 가. 전기화학적 측정

[0068] 얻어진 샘플을 리튬 이온 배터리(LIB) 양극재로 평가하는데 있어서 2032 코인셀을 사용하였다. 작업 전극은 카본 코팅된 알루미늄 호일 (MTI) 위에 활물질, 전도성 탄소(Super-P, TIMCAL), 폴리비닐리덴 플루오라이드를 중량비 70:20:10으로 혼합한 파우더에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)를 첨가하여 믹싱한 슬러리를 닥터 블레이드를 이용해서 캐스팅하여 제작하였으며, 그런 다음 진공 오븐에서 50℃로 밤새 건조시켰다. 건조시킨 전극은 유기종과 습기로 인한 오염을 피하기 위해 진공 오븐에 보관하였다.

[0069] 그런 다음 12Φ 크기의(1.1304 cm^2) 펀칭기를 이용해서 전극을 펀칭하여 작업 전극 디스크를 얻은 다음 마이크로 저울(XPR106, 해독도 = 2 μg, Mettler Toledo)을 사용하여 무게를 측정하여 면적 질량 부하를 결정하였다. 활물질의 일반적인 질량 로딩은 2 mg cm^{-2} 이다. 코인 셀 조립은 Ar 가스로 채워진 글러브 박스에서 수행하였다. H_2O 및 O_2 수준은 2 ppm 미만으로 신중하게 제어하였다. 리튬 금속 호일(150 μm, Honjo, 15Φ)은 상대 전극과 기준 전극으로 사용하였다.

[0070] 양극과 음극을 분리하기 위해 다공성 분리막(폴리프로필렌, Celgard 2400)을 사용하였다. 1.15M 리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)와 10wt% 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 함유한 에틸렌 카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC=3/7=v/v)를 전해질(Enchem)로 사용하였다. 소듐 이온 배터리(SIB) 테스트를 위해 앞서 언급한 방식으로 코인 셀 조립을 수행하였다. 기준/상대 전극으로는 소듐 금속(Aldrich)을 사용하였다. 10 wt% FEC를 함유한 에틸렌 카보네이트/프로필렌 카보네이트(EC/PC=5/5=v/v) 혼합물에 용해된 1.15M 과염소산나트륨($NaClO_4$, Aldrich)을 전해질로 사용하였다.

[0071] BTS 4000 배터리 사이클러(NEWARE)와 SP-150-e 갈바노/전위 가변기(Biologic)는 25 ℃ 및 60 ℃에서 전기화학적 성능을 테스트하는데 사용하였다. 셀은 리튬(Li^+/Li)의 표준 환원 전위에 대해 2.0-4.5 V의 전압 범위에서 정전류로 충·방전을 실시했다. 달리 명시하지 않는 한, 작업 전극의 전압(V)은 V vs. Li/Li^+로 기록되었다. 비용량(mA-h g^{-1}과 전류 밀도(mA g^{-1})는 활물질만을 기반으로 하였다.

[0073] 나. 베를린 그린(BG) 샘플의 특성

[0074] X선 회절(XRD) 분석(Xpert-Pro, PANalytical, Cu Kα, 파장 = 1.5406 Å을 사용하여 샘플의 결정성을 특성화하였다. ImageJ 소프트웨어를 사용하여 입자 크기 분포를 얻었다. 시료의 형태를 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, JEOL)을 사용하였다.

[0075] 결정수 분자의 함량은 시차 주사 열량계를 갖춘 열중량 분석(TGA/DSC, Discovery SDT 650, TA Instrument)을 사용하여 Ar 흐름 하에서 50~500 ℃의 온도 범위와 10 ℃ min^{-1}의 온도 변화 속도로 평가하였다. 유도 결합 플라즈마 분광 분석법(ICP-OES, 7300 DV, Optima)을 사용하여 샘플의 K 및 Fe 이온 함량을 특성화하였다.

[0077] 다. 실시간 XRD 분석

[0078] 실시간 XRD 측정은 대한민국 포항 방사광가속기(PLS-II)의 1D 빔라인(KIST-PAL XRS, 파장 = 1Å)에서 수행하였다. 저장 링은 충전 모드(3.0 GeV, 250 mA)에서 작동하였다. MAR 3450 검출기는 투과 모드에서 회절 패턴을 기록하는 데 사용되었다. 개별 패턴을 기록하는 일반적인 처리 시간은 약 88초로 최적화되었다.

[0079] X 선이 코인셀을 투과할 수 있도록 하기 위해 케이스의 외부에 3mm 구멍이 있는 개선된 코인 셀을 실시간 분석에 사용하였다. 또한, GSAS-II를 활용하여 얻은 링 패턴을 2D 패턴(즉, 강도 대 2Θ)으로 변환하였다. XRD 패턴은 Al 집전체에서 얻은 Al(111) 피크를 사용하여 보정하였다. 관찰된 XRD 프로파일은 배터리 작동 중 격자 상수를 계산하기 위해 동일한 소프트웨어를 사용하여 Le Bail 피팅하였다.

[0081] 라. XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석

[0082] Fe K-edge의 XAFS 분석은 대한민국 포항 방사광가속기(PLS-II)의 8C(Nano XAFS) 및 10C(Wide XAFS) 빔라인에서 수행하였다. 저장 링은 충전 모드(3.0 GeV, 250 mA)에서 작동되었다. 이 분석을 위해 작업 전극은 2회의 완전 충전/방전 사이클 후 목표 전압까지 100 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 정전류 방식으로 스캔하였다.

[0083] 목표 전압에 도달하면 전류 밀도가 0.1 mA g^{-1}로 감소할 때까지 작업 전극을 목표 전압에서 유지하여 전극의 불균일성을 제거하였다. 그런 다음, 앞서 언급한 Ar이 충진된 글러브 박스에서 EMC 용액을 이용하여 작업 전극을 세척하였다.

[0084] 밤새 건조시킨 후, 공기 및 습기 노출로 인해 발생하는 원치 않는 부반응을 방지하기 위해 두 겹의 캡톤(Kapton) 테이프를 사용하여 작업 전극을 밀봉하였다. Fe K-edge에서의 XAFS 스펙트럼은 25℃에서 최대 강도의 30%로 디튜닝된 이중 결정 모노크로미터(Si(111))를 사용하여 투과 모드에서 얻었다.

[0085] 각 스펙트럼의 에너지는 동시에 기록된 기준 Fe 호일의 edge 에너지(E_0 = 7112eV)를 사용하여 보정하였다. IFEFFIT 패키지의 ATHENA를 사용하여 XANES(X선 흡수 근처 가장자리 구조) 프로파일에 대해 얻은 스펙트럼을 분석하였다.

[0087] 3. 베를린 그린(BG)의 평가

[0088] c-BG의 합성을 자세히 조사하기 전에, 합성을 어렵게 만드는 근본적인 이유를 확립해야 한다. 일반적으로, 수용액 상에서 전이금속(TM) 화합물 및 페로/페리-시안화물을 함유하는 소스를 공침시켜 합성하는 PBA는 핵 생성 속도에 비해 결정 성장 속도가 더 느리다. 핵 생성과 성장 속도 사이의 불일치로 인해 골격체 내에 제올라이트 결정수가 상당 부분 포함된 불규칙한 형상과 무작위로 응집된 BG 입자가 생성되었다. 따라서 핵 생성 속도를 늦추고, 육면체 PBA 입자를 생성하기 위해 시트르산 이온에 의한 TM 이온의 킬레이트화를 도입했다. 그럼에도 불구하고, 위에서 언급한 합성 프로토콜을 이용할 경우, A-사이트에 자발적인 알칼리 이온 삽입은 Fe 이온의 산화 상태를 감소시켜 BG 상이 아닌 PW 및/또는 PB 상을 생성한다.

[0089] c-BG 합성에서 이러한 어려운 문제를 고려하여 2 단계 침전을 채택하였다 (도 1). 첫 번째 침전에서 i-BG를 얻은 다음 고온에서 육면체 BG로 형상이 전환된다. 간단히 말해서, 250 mL 플라스크 속 $FeCl_3$ 및 $K_3Fe(CN)_6$을 함유한 용액을 25 ℃에서 서로 다른 침전 시간 동안 환류시켜 불규칙한 형상의 BG("i-BG-25/t"로 표시, 여기서 i와 t는 각각 불규칙한 형상과 침전 시간을 나타냄)를 생성하였다.

[0090] i-BG를 c-BG로 전환할 때, 앞서 언급한 i-BG-25/5를 함유한 용액을 고온(60, 70, 80, 95 ℃)에서 다양한 시간(6, 12, 24시간) 동안 환류시켰다. 획득된 c-BG는 "c-BG-T/t"로 표시되며, 여기서 c, T 및 t는 각각 육면체 형상, 환류 온도 및 시간을 나타낸다.

[0091] 일련의 BG 샘플의 성공적인 합성은 유도 결합 플라즈마 분광 분석법(ICP-OES, 표 1)의 결과를 기반으로 계산된 낮은 K/Fe 몰비에 의해 뒷받침되었다. 기존 합성 방법과 비교할 때, 우리의 접근 방식은 온화한 합성 조건과 강산(예: 염산), 에너지 소비 공정(예: 수열 합성) 및 후처리(리튬/페릴렌/디메톡시에탄 용액을 활용한 사전 리튬화) 과정이 없기 때문에 보다 친환경적인 대안을 제공한다. 더욱이, 우리의 접근 방식은 유독성 폐기물의 생성을 상당히 감소시켜 합성 프로토콜의 친환경적 측면을 나타낸다.

[0092] 아래 [표 1]은 ICP-OES의 원소 분석 결과를 나탠 것이다.

표 1

[0093]

구분	ICP-OES			TGA/DSC
	K (ppm)	Fe (ppm)	K/Fe ratio (mol/mol)	H_2O (wt%)[a]
i-BG-25/24	174.762	306698.933	0.000813881	16.26
wn-BG-60/24	6316.645	277718.199	0.032486921	16.37
c-BG-80/24	7134.223	360993.785	0.028227562	14.47
[a] 50° C부터 266° C까지의 중량 손실(%)을 측정하여 평가함.				

[0095] 합성된 샘플의 구조와 형태는 XRD 및 SEM 분석을 사용하여 특성화되었다(도 2 및 도 6 내지 도 10 참조). 도 6은 i-BG-25/t(t = 5, 6, 12, 17 및 24h) 시리즈의 (A) XRD 패턴과 (B) SEM 이미지 및 (C) 입자 크기 분포 곡선를 표시하며, 이는 전형적인 면심 입방 구조($Pm\bar{3}m$)를 나타낸다.

[0096] 25℃에서의 환류 시간을 늘려도 i-BG-25/t 샘플은 대부분 불규칙한 형상과 면심 입방 구조를 가지므로 환류 시간에 따른 형상 및 구조 차이가 거의 관찰되지 않았고, 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)에 의해 입자 크기가 100 nm에서 300 nm로 약간 증가할 뿐이었다. 환류 시간이 증가함에 따라 관찰된 무시할 만한 효과와는 대조적으로, 24 시간이라는 동일한 지속 시간에 대하여 샘플의 형상과 결정 구조는 환류 온도에 의해 크게 영향을 받았다(도 2). 침전 온도가 60 ℃로 증가함에 따라 원래 BG 상에 속하지 않은 새로운 XRD 피크가 나타났다(도 2A).

[0097] 또한 불규칙한 형상의 입자는 부분적으로 표면에 호두 모양의 입자가 있는 육면체로 변형되었다(도 2B). 중간상 형성을 의미하는 호두 모양의 응집체는 환류 온도가 증가함에 따라 점차 감소하고, 모든 불규칙한 형상의 입자는 80 ℃에서 원래의 XRD 패턴을 회복하면서 입방체가 되었다.

[0098] 특히, 환류 온도를 높임으로써 80 ℃에서 얻은 BG 샘플(즉, c-BG-80/24)은 단순 입방 구조를 갖는 중간상 BG의 XRD 피크가 점진적으로 감소하면서 원래의 면심 특성을 회복하였다. SEM 이미지에서 관찰된 입자 형상을 고려할 때, 이러한 단순 입방 구조의 XRD 피크는 60 ℃와 70 ℃에서 제조된 샘플에서 관찰된 호두 모양의 BG 입자(wn-BG-60/24 및 wn-BG-70/24, 여기서 wn은 호두 모양을 나타냄; 도 2B, 도 7 및 도 8)와 관련이 있으며, $Pm\bar{3}m$ 대칭성을 갖는 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ ($x \approx 15$)에 귀속(할당)될 수 있다.

[0099] 이러한 기본 셀(primitive cell)의 형성은 $[Fe(CN)_6]$ 공극의 국부적 배열에 기인하며, 이는 중간상 BG 골격체에서 화학종의 재배치를 나타낸다. 시차 주사 열량계를 장착한 열중량(TGA/DSC) 분석(도 11 및 표 1)으로 측정된 결정 수 분자의 양이 약 16.3%(i-BG-25/24 및 wn-BG-60/24의 경우)에서 약 14.5%(c-BG-80/24의 경우)로 감소한다는 것을 고려할 때, c-BG 샘플을 얻기 위해서 i-BG 및 wn-BG 골격체에서 결정 수 분자를 제거하는 것이 중요하다.

[0100] 이러한 결과는 본 실시예에서 실행한 일련의 c-BG-80/t에 대한 XRD 및 SEM 분석에 의해서도 뒷받침된다(도 9). c-BG-80/6은 $Pm\bar{3}m$ 대칭성을 유지했지만, c-BG-80/12와 c-BG-80/24는 반응 시간이 증가함에 따라 $Pm\bar{3}m$ 대칭성을 회복하였다. 또한 고온에서 환류하는 동안 입자 크기의 큰 차이보다는 형상 변화가 관찰되었다(도 6 내지 도 10).

[0101] 이 결과는 대부분의 전구체가 25 ℃에서 불규칙한 형상의 BG 입자의 핵을 생성하는데 사용되었음을 의미한다. 더 나아가 침전 온도를 95 ℃까지 상승시키면 BG 골격체가 분해되어 Fe_2O_3가 생성되었다. 이것은 XRD 패턴(도 2A 및 도 10(A)의 빨간색 다이아몬드)과 구형 입자(도 2B 및 도 10(C))의 형성에 의해 뒷받침된다.

[0102] 또한, BG 입자는 화학적으로 PB 상으로 환원되었으며, 이는 더 높은 2Θ 값을 향한 상당한 (400) 피크 이동으로 입증되었다(도 12). BG에서 PB로의 상전이에 의한 격자 수축은 Fe t_{2g} 준위에서 C의 빈 준위로 π-backdonation을 촉진함으로써 이해할 수 있다. 또한 실험 결과는 $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$의 반지름이($\approx$430 pm) $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$의 반지름($\approx$440 pm)보다 짧다는 것을 보여준다.

[0103] 참고로, 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 대표적인 샘플의 특성화를 나타내는 도면으로, (A) 샘플의 XRD 패턴에서 삽입도는 5° -25° 의 2Θ 범위에서 wn-BG-60/24의 중간상으로부터 유래된 $Pm\bar{3}m$ 대칭의 XRD 피크와 30° -40° 의 2Θ 범위에서 c-PB-95/24의 Fe_2O_3의 XRD 피크를 나타낸다. (B) SEM 이미지 및 해당 개략도이다.

[0104] BG의 형상 차이에 따른 영향을 평가하기 위해 i-BG-25/24와 c-BG-80/24를 대표적인 샘플로 선정했다. 그 이유는 i-BG-25/24와 c-BG-80/24가 동일한 결정구조($Pm\bar{3}m$)와 유사한 입자 크기(350~380 nm)를 가지지만, 각각 불규칙한 형상과 육면체 형상을 가져 뚜렷한 형상학적 차이를 보여주기 때문이다.

[0105] 도 3A는 i-BG-25/24 및 c-BG-80/24에 대해 10 mA g^{-1}에서 측정된 첫 번째 정전류 충전/방전 곡선을 보여준다. i-BG-25/24는 10 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 125.3 mAh g^{-1}의 초기 방전 용량을 나타냈는데, 이는 c-BG-80/24의 초기 방전 용량보다 ~2.1 mAh g^{-1} 더 높았다. 그러나 10 mA g^{-1}에서의 용량 차이는 다섯 사이클 내에서 무시할 수 있게 되었으며(도 3B), 이는 결정화의 정도에 기인할 수 있다(도 13).

[0106] 참고로, 도 3은 c-BG-80/24 및 i-BG-25/24의 전기화학적 평가 결과를 나타낸 그래프로서, (A) 전류 밀도 10 mA g^{-1}에서의 정전류 충전/방전 곡선, (B) 전류 밀도 10, 25, 50, 100, 250 및 500 mA g^{-1}하에서 측정된 율속 특성, (C 및 D) c-BG-80/24 및 i-BG-25/24의 전압에 대한 용량의 미분값 (dQ/dV) 대 전압 플롯, (E 및 F) 전류 밀도 100 mA g^{-1} 하에서 (E) 25℃ 및 (F) 60℃에서의 수명 특성을 나타낸 것이다.

[0107] 또한, 도 13을 참조하면, (400) 피크에 대해서 i-BG-25/24는 c-BG-80/24(0.254°)에 비해 더 큰 FWHM(full-width-at-half-maximum) 값(0.315°)을 나타냈는데, 이는 i-BG-25/24의 결정성이 낮고 보다 유연한 골격을 가진다는 것을 의미한다. i-BG-25/24의 구조적 유연성에서 비롯된 초기 고용량은 호스트 골격에 대한 스트레스를 증가시켜 몇 번의 초기 사이클 내에 용량 감소로 이어졌다.

[0108] 두 샘플 모두 칼륨 이온의 양이 제한되어 있으므로 첫 번째 충전 과정에서 구현된 무시할 수 있는 용량(<2.5 mAh g^{-1})은 더 나은 시각화를 위해 생략되었다(도 14). 충전 후 이어지는 방전 과정에서 두 샘플 모두 주로 3.6 및 3V 부근에서 2개의 작동전압구간을 나타냈으며, 이는 각각 LS C와 배위한 LS $Fe^{3+/2+}$($Fe^{3+/2+}$-C) 및 N과 배위한 HS $Fe^{3+/2+}$($Fe^{3+/2+}$-N)의 산화환원 쌍의 단계적인 환원 과정을 설명한다.

[0109] 참고로 도 14는 (A) i-BG-25/24 및 (B) c-BG-80/24에 대한 10 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 첫 번째 사이클의 정전류 곡선을 나타낸 도면이다.

[0110] 전기화학적 성능에 대한 형상학적 영향은 율속 특성 테스트에서 더욱 두드러졌다(도 3B). 500 mA g^{-1}의 높은 전류 밀도에서 테스트했을 때, c-BG-80/24는 10 mA g^{-1}용량의 약 86%(=107 mAh g^{-1})를 유지한 반면, i-BG-25/24는 동일한 전류 밀도에서 약 79%(=100 mAh g^{-1})의 용량 유지를 달성하였다. c-BG-80/24의 이러한 율속 특성 향상은 불규칙한 형상에서 육면체 형상으로의 전환으로 인해 <100> 방향으로 잘 정렬된 리튬 이온 확산 채널에 기인할 수 있다. c-BG-80/24에서 향상된 리튬 이온의 확산계수(D_{Li})는 정전류식 간헐적 적정 기술(GITT) 분석에서도 뒷받침된다(도 15). 특히, c-BG-80/24는 충전/방전 과정 중 $Fe^{3+/2+}$-N 영역에서 더 높은 D_{Li} 값을 나타내었다. 이 결과는 잘 정렬된 확산 채널이 리튬 이온이 호스트 골격체에 점진적으로 삽입될 때 필요한 에너지 손실이 작기 때문에 우수한 고체 상태 확산을 가능함을 나타낸다.

[0111] i-BG-25/24 및 c-BG-80/24의 산화환원 특징을 특성화하기 위해 미분 용량 분석을 수행하였다. 도 3A에 표시된 정전류 충전/방전 프로파일과 일치하여 3.56-3.61 V 및 2.79-3.01 V의 피크는 각각 Fe-C 및 Fe-N 중심의 산화환원 플립에 기인한다. c-BG-80/24의 경우, 산화 및 환원 피크가 뚜렷하게 관찰된다(도 3C). 대조적으로, i-BG-25/24의 Fe-N 산화환원 쌍의 피크는 c-BG-80/24에 비해 덜 뚜렷하다(도 3D). 더욱이, i-BG-25/24에서 $Fe^{3+/2+}$-N의 환원 피크는 2.79와 3.01 V에서 두 개의 피크로 분할되는데, 이는 리튬 이온이 불규칙한 형상의 BG 골격체에서 $Fe^{3+/2+}$-N의 산화환원반응에 대해 균일한 물리화학적 환경을 경험하지 않음을 나타낸다. 형상 전이 동안 결정 물결정수 분자의 제거를 고려할 때, 2.79 V의 낮은 dQ/dV 피크는 상이한 산화 환원 전위를 제공하는 결함 부위와 연관될 수 있다.

[0112] 25℃에서의 수명 특성은 도 3E에 제공되었다. c-BG-80/24는 i-BG-25/24(78%)와 비교했을 때 200 사이클 후 84%라는 더 나은 용량 유지율을 나타내었다. 이 결과는 c-BG-80/24의 잘 정렬된 리튬 이온 확산 채널에 기인할 수 있으며, 이는 사이클이 반복되는 동안 격자 변형을 완화한다. 더욱이 이러한 경향은 60 ℃의 높은 온도에서 평가할 때 더욱 두드러졌다(도 3F).

[0113] c-BG-80/24는 200 사이클 후 59.9%의 용량 유지율(129.8 → 77.8 mAh g^{-1})을 나타냈는데, 이는 i-BG-25/24(47.1%, 130.3 → 61.4 mAh g^{-1})보다 우수한 성능을 보여 가혹한 조건에서는 구현되는 용량을 유지하는데 있어 리튬 이온의 확산 채널 정렬이 중추적인 역할을 한다는 것을 더욱 확인시켜 주었다.

[0114] 동일한 전기화학적 조건에서 wn-BG-60/24 및 c-PB-95/24를 추가로 특성화하였다(도 16). wn-BG-60/24는 c-BG-80/24와 유사한 전기화학적 특성을 나타냈는데, 이는 wn-BG-60/24 입자의 상당 부분이 육면체 형상으로 완전한 형상 전이를 겪었음을 나타낸다. 대조적으로, c-PB-95/24는 i-BG-25/24, wn-BG-60/24 및 c-BG-80/24에 비해 낮은 용량을 가지며, 전반적으로 열화된 율속 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 주로 환류 온도 95 ℃ 상승 시 시안화물 음이온의 분해로 인해 c-PB-95/24 표면에 Fe_2O_3가 형성되었기 때문이다. 따라서 Fe_2O_3의 절연성으로 인해 c-PB-95/24의 전자전도도가 다른 시료에 비해 저하될 수 있다.

[0115] 참고로, 도 16은 wn-BG-60/24 및 c-PB-95/24 의 전기화학적 평가를 나타낸 도면들로서, (A) 전류 밀도 10 mA g^{-1} 에서의 정전류 충전/방전 곡선, (B) 전류 밀도 10, 25, 50, 100, 250 및 500 mA g^{-1} 에서 측정된 율속 특성, (C 및 D) c-PB-95/24 및 wn-BG-60/24에 대한 전압에 대한 용량의 미분값(dQ/dV) 대 전압 플랏, (E 및 F) 전류 밀도 100 mA g^{-1}하에서(E) 25° C 및 (F) 60° C에서의 수명 특성을 나타낸 도면이다.

[0116] 또한 c-BG-80/24는 소듐 이온 배터리(SIB)용 양극재로 테스트되었다. 도 17(A) 및 (B)에서 볼 수 있듯이 c-BG-80/24는 10 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 120.5 mAh g^{-1}의 비용량을 구현했으며 2.97 및 3.53 V에서 각각 Fe-N 및 Fe-C 산화환원 전위에 해당하는 뚜렷한 작동전압구간이 관찰되었다. Li 및 Na의 표준 환원 전위(약 0.33 V)의 차이를 고려할 때, SIB 및 LIB 셀에서 c-BG-80/24의 무시할 수 있는 작동 전압의 차이는 소듐화된 BG와 리튬화된 BG 골격체 간의 Gibbs 자유 에너지의 차이에 기인할 수 있다.

[0117] 그럼에도 불구하고, c-BG-80/24는 SIB 및 LIB 셀에서 주기당 유사한 평균 용량 손실 값을 나타내었다(주기당 각각 0.095 및 0.096 mAh g^{-1}; 도 17(D) 및 도 3(E)). 본 발명에서 얻은 BG와 이전 보고서에 제시된 PBA의 전기화학적 성능의 비교는 아래 [표 2]에 나와 있다.

[0118] 참고로, 도 17은 c-BG-80/24의 SIB 셀의 전기화학적 평가를 나타낸 도면들로서, (A) 전류 밀도 10 mA g^{-1}에서의 정전류 충전/방전 곡선, (B) 전압에 대한 용량의 미분값(dQ/dV) 대 전압 플롯, (C) 전류 밀도 10, 25, 50, 100, 250 및 500 mA g^{-1}에서 측정된 율속 특성, (D) 25° C에서의 수명 특성을 나타낸 도면이다.

[0119] 아래 [표 2]는 본 발명에서 얻은 일련의 BG와 이전 비특허문헌들에 제시된 PBA의 전기화학적 성능을 비교한 것이다.

표 2

[0120]

구분	형상	전압 범위	용량 (mAh g^{-1}) @ 전류밀도 (mA g^{-1})	용량 유지율 (%) @ 사이클 횟수 (cycles)	Ref.

i-BG-25/24	Irregular	2.0-4.5 V vs. Li/Li^+	126.3 @ 10	77.6 @ 200	본 발명
wn-BG-60/24	Walnut		124.6 @ 10	80 @ 200	
c-BG-80/24	Cubic		124.3 @ 10	83.6 @ 200	
c-BG-80/24	Cubic	1.7-4.2 V vs. Na/Na^+	120.5 @ 10	84.4 @ 200	
c-PB-95/24		2.0-4.5 V vs. Li/Li^+	108.3 @ 10	93.8 @ 200	
Na-MnHCF	Irregular	2.0 - 4.2 V vs. Na/Na^+	126 @ 30	60 @ 50	비특허 문헌 1
Na-FeHCF	Cubic		128 @ 30	76 @ 50	
Na-CoHCF	Irregular		100 @ 30	84 @ 50	
Na-NiHCF	Irregular		66 @ 30	Almost no capacity loss	
Co-PW	Cubic	2.0 - 4.1 V vs. Na/Na^+	150 @ 10	89.1 @ 200	비특허 문헌 2
KNiHCF	Irregular	2.0 - 4.5 V vs. K/K^+	62.8 @ 100	88.6 @ 100	비특허 문헌 3
Fe-PBA	Irregular	2.0 - 4.5 V vs. Li/Li^+	115 @ 10	50 @ 100	비특허 문헌 4
Co-PBA			32 @ 10	96.7 @ 100	
Ni-PBA			50 @ 10	96 @ 100	
Cu-PBA			41 @ 10	112.8 @ 100	
NiFe-PBA	Irregular	2.0 - 4.1 V vs. Na/Na^+	73.8 @ 50	85.8 @ 1120	비특허 문헌 5
$FeFe(CN)_6$		2.0 - 4.0 V vs. Na/Na^+	109 @ 60	87 @ 500	비특허 문헌 6
CoHCF-B (1M Na_2SO_4)	Cubic	0.0 - 1.0 V vs. SCE	110.8 @ 240	20.8 @ 2000	비특허 문헌 7
CoHCF-R (1M Na_2SO_4)			115 @ 240	69.2 @ 2000	
Cu-PBA (1M $Li(NO_3)$)	N/A	0.0 - 1.2 V vs. SHE	51.36 @ 300	62 @ 300	비특허 문헌 8
Cu-PBA (1M $Na(NO_3)$)			56.80 @ 300	92 @ 50	
Cu-PBA (1M K(NO3))			55.15 @ 300	97 @ 50	
Cu-PBA (1M $Rb(NO_3)$)			41.44 @ 300	95.5 @ 50	
Cu-PBA (1M $Cs(NO_3)$)			28.30 @ 300	87 @ 50	

[0122] XAFS 분석은 배터리 작동 중 Fe 이온의 물리화학적 구조를 확인하기 위해 수행되었다(도 4 및 도 18도). 셀은 두 번의 완전 충전/방전 사이클 동안 전기화학적으로 작동되었으며, 이후 목표 전압에서 전류 밀도가 0.1 mA g^{-1}로 감소할 때까지 전위를 유지하였다. 목표 전압은 전위 플래토 영역(즉, 2.0 → 3.4 → 4.5 → 3.2 → 2.0 V)에 따라 선택되었다. 작업 전극은 Ar 가스가 채워진 글러브 박스에서 회수되었으며 대기 수분과의 부반응을 피하기 위해 두 겹의 Kapton 테이프를 사용하여 밀봉하였다.

[0123] 도 4A는 이 분석에 사용된 100 mA g^{-1}에서 측정된 c-BG-80/24의 일반적인 정전류 충전/방전 프로파일을 보여준다. 도 4B에서 볼 수 있듯이, 2.0 V에서 4.5 V로 충전하는 동안 XANES 프로파일은 더 높은 에너지를 향해 점진적인 이동을 나타내며, 이는 $Fe^{2+/3+}$-N 및 $Fe^{2+/3+}$-C 순서로 Fe 이온의 단계적 산화를 나타낸다. 4.5 V에서 2.0 V로 연속 방전하는 동안 XANES 프로파일은 가역적으로 더 낮은 에너지로 다시 이동하여 Fe 이온의 가역적 산화환원 반응을 설명한다.

[0124] 참고로 도 4 c-BG-80/24에 대한 XAFS 특성화에 관한 도면들이며, (A) c-BG-80/24의 전형적인 정전류 충전/방전 곡선. (B) 다양한 충전 상태에서 c-BG-80/24 샘플의 Fe K-edge에서 달성된 정규화된 XANES 스펙트럼. (C) pre-edge 영역을 나타내는 확대된 XANES 프로파일. (녹색의 수직 점선은 pre-edge 피크 이동을 시각화함.) (D) 해당 산화환원 쌍과 함께 셀 전압의 함수로서 c-BG-80/24의 edge 에너지 프로파일에 관한 도면이다.

[0125] 참고로, 도 18은 i-BG-25/24에 대한 XAFS 특성화를 나타낸 도면들이며, (A) i-BG-25/24의 일반적인 정전류 충전/방전 곡선, (B) 다양한 충전 상태에서 i-BG-25/24 샘플의 Fe K-edge에서 달성된 정규화된 XANES 스펙트럼. (C) 사전 가장자리(pre-edge) 영역을 보여주는 확대된 XANES 프로파일. (녹색의 수직 점선은 pre-edge 피크 이동을 시각화함.) (D) 해당 산화환원 쌍과 함께 셀 전압의 함수로서 i-BG-25/24의 edge 에너지 프로파일에 관한 도면이다.

[0126] 또한 1s → 3d 전자 전이를 설명하는 전-흡수단(Pre-edge) 영역은 XANES 프로파일과 동일한 경향을 나타낸다(도 4C). Fe 이온의 산화 상태 변화는 셀 전압의 함수로서 c-BG-80/24의 edge 에너지 프로파일로 시각화되었다(도 4D). Edge 에너지 값은 충전 중에는 7118.5에서 7122.7 eV로 증가하고, 방전 중에는 다시 7118.5 eV로 감소하였다. i-BG-25/24에 대해서도 동일한 분석이 수행되었으며(도 18), c-BG-80/24의 XANES 분석과 유사한 산화환원 스윙 프로파일을 나타내었다. 이러한 결과는 용량 획득에서 주요 산화환원 센터로서 Fe 이온의 역할을 나타낸다.

[0127] 배터리 작동 중 c-BG-80/24 및 i-BG-25/24의 구조적 진화를 조사하기 위해 실시간 XRD 분석을 수행하였다(도 5 및 도 19). c-BG-80/24는 두 번의 충전/방전 주기 동안 가역적인 피크 이동을 갖는 안정적인 정전류 곡선을 나타내었다(도 5A-B). (400) 피크 이동이 격자 부피의 변화를 나타내기 때문에 22.1° -23.1° 의 2Θ 범위의 XRD 프로파일에 초점을 맞추었다. 도 5B에 표시된 XRD 프로파일을 기반으로 피크 이동을 더 잘 시각화하기 위해 등고선 플롯이 구성되었다(도 5C).

[0128] 도 3A에 표시된 관찰과 일치하여 Fe-C와 Fe-N의 산화 환원 쌍을 각각 의미하는 두 개의 상부 및 하부 작동전압 구간이 관찰되었다. 진행점진적인 방전 과정 동안 $Fe^{3+/2+}$-C 영역에서 (400) 피크는 22.7° 에서 22.8° 범위의 내에서 더 높은 2Θ 값 쪽으로 이동하였다. 이는 BG에서 PB로의 상전이에서 격자 매개변수의 감소를 의미한다.

[0129] 추가 방전을 통해 $Fe^{3+/2+}$-N 영역으로 진입하면 (400) 피크가 22.8° 에서 22.4° 로 더 낮은 2Θ 값 쪽으로 이동했는데, 이는 PB에서 PW로의 상전이에서 격자 매개변수의 증가에 해당한다.

[0130] 두 번째 정전류 사이클(도 5A)에서 구현된 용량의 함수로서 격자 부피 변화 프로파일은 해당 산화환원 쌍과 함께 도시되었다(도 5D).

[0131] 참고로 도 19는 i-BG-25/24 의 실시간 싱크로트론 XRD 분석을 나타낸 도면들로서, (A) 실시간 XRD 측정 중에 120 mA g^{-1}의 전류 밀도로 두 번의 사이클 동안 측정된 i-BG-25/24의 정전류 충전/방전 프로파일, (B) (400) 피크 프로파일을 표시하기 위한 22.1° ~23.1° 의 2Θ 범위의 XRD 패턴 및 (C) 해당 등고선 플롯, (D) 두 번째 사이클의 충전/방전 과정에서 계산된 격자 부피($Å^3$)를 나타낸 도면이다.

[0132] BG에서 PB로의 전이에 해당하는 $Fe^{3+/2+}$-C 영역에서는 격자 부피가 0.96%(1049.2 → 1039.1 $Å^3$)만큼 감소하였다. 이러한 관찰은 전형적인 예측과 반대일 수 있다. 즉, Fe-C의 쿨롱 인력이 약화되면서 Fe-C 결합이 길어진 것이다. 이러한 현상은 LS Fe t_{2g} 준위에서 C의 비어있는 준위로 π backdonation이 강화된 것으로 이해될 수 있다. PB에서 PW로의 전이에 해당하는 $Fe^{3+/2+}$-N 영역에서 격자 부피는 4.81%(1039.1 → 1089.1 $Å^3$)만큼 증가하였다.

[0133] 이러한 격자 부피 팽창은 A 사이트에 리튬 이온이 규칙적으로 최대로 점유되어 Fe-N 결합의 σ 결합이 약화되기 때문에 발생한다. c-BG-80/24의 격자 부피는 후속 충전 주기에서 가역적인 변화를 보여 처음에는 1039.2 $Å^3$로

감소한 다음 1049.1 $Å^3$으로 증가하였다. i-BG-25/24 샘플은 유사한 격자-부피 변화 프로파일을 나타냈으며(도 19), 이는 불규칙한 형상에서 육면체로의 형상 전이가 BG 골격체의 격자 부피 변화에 거의 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

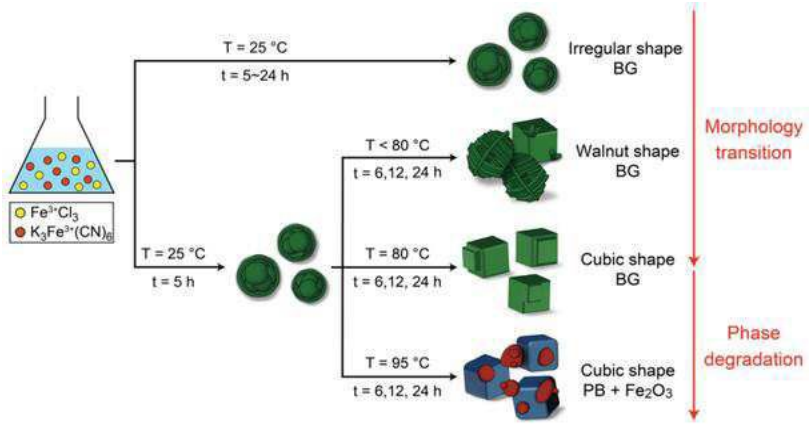
[0134] 참고로, 도 5는 c-BG-80/24의 실시간 싱크로트론 XRD 분석에 관한 도면들이며, (A) 실시간 XRD 측정 중에 120 mA g^{-1}의 전류 밀도로 두 번의 사이클 동안 측정된 c-BG-80/24의 정전류 충전/방전 프로파일, (B) (400) 피크 프로파일을 표시하기 위해 22.1° -23.1° 의 2Θ 범위에서 획득한 XRD 패턴 (C) 대응하는 등고선 플롯, (D) 두 번째 사이클의 충전/방전 과정에서 계산된 격자 부피($Å^3$)에 관한 도면이다.

[0135] 본 실시예는 25 ℃에서 형성된 불규칙한 형상의 BG가 최적의 온도(80 ℃)와 지속시간(24 시간)에서 BG 육면체로 변환되는 간단한 2단계 공침을 제안했다. 이 과정에서 단순 입방 구조($Pm\bar{3}m$)를 갖는 중간상 BG가 발견되었고, 이를 통해 불규칙한 형상에서 육면체 형상으로의 전환 동안 화학종이 재배치되었음을 확인할 수 있었다. 육면체 형상의 BG는 골격체 내의 잘 정렬된 <100> 확산 채널이 전기화학적 작동 중 격자 왜곡을 완화시키므로, 불규칙한 형상의 BG보다 우수한 율속 특성과 수명 특성을 나타낸다. 또한 실시간 XRD 및 XAFS 특성화는 리튬 이온의 삽입/탈리 중에 BG 골격체에서 발생하는 격자 부피 변화 및 전하 보상 메커니즘을 제공하여 BG 양극의 구조와 특성 간의 관계에 대한 포괄적인 이해를 보여주었다.

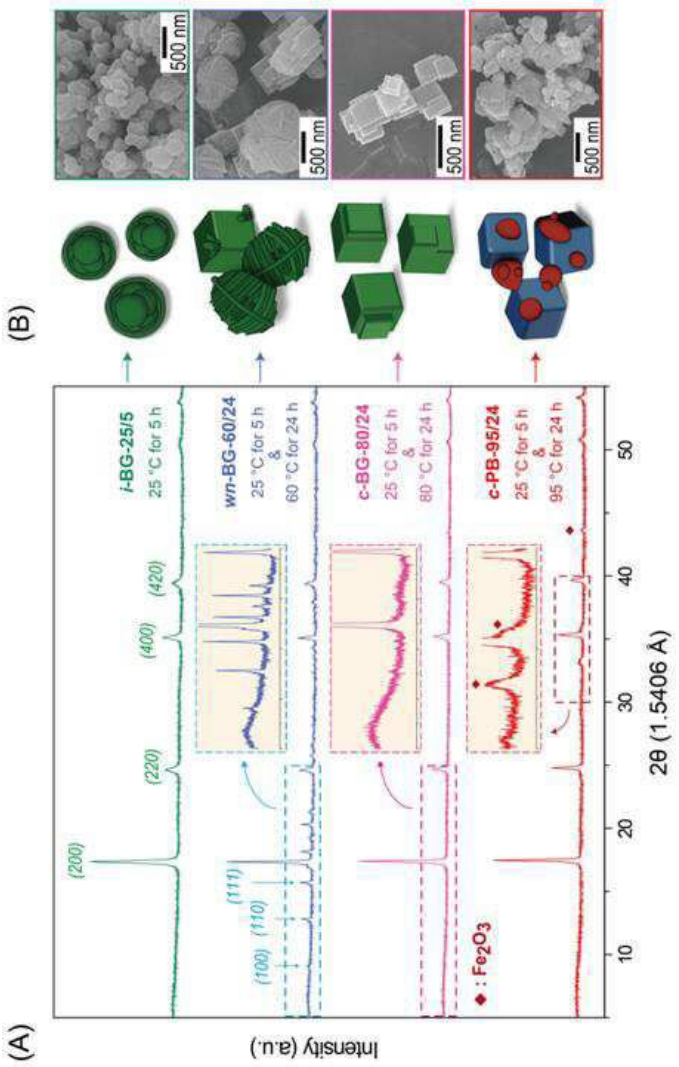
[0137] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 베를린 그린 육면체의 합성방법 및 이 방법에 의해 합성한 베를린 그린 육면체 및 이를 포함하는 배터리 재료을 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

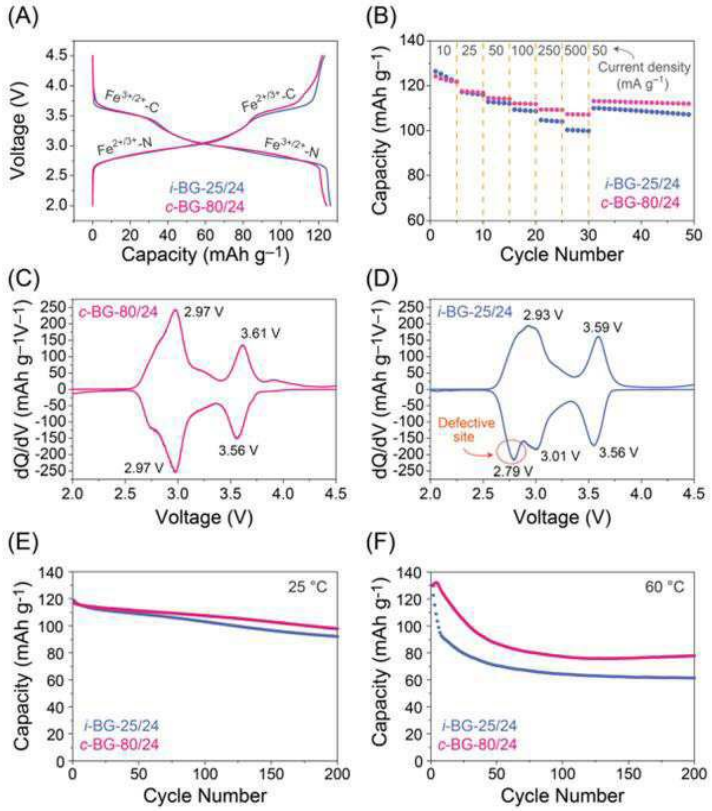
도면1



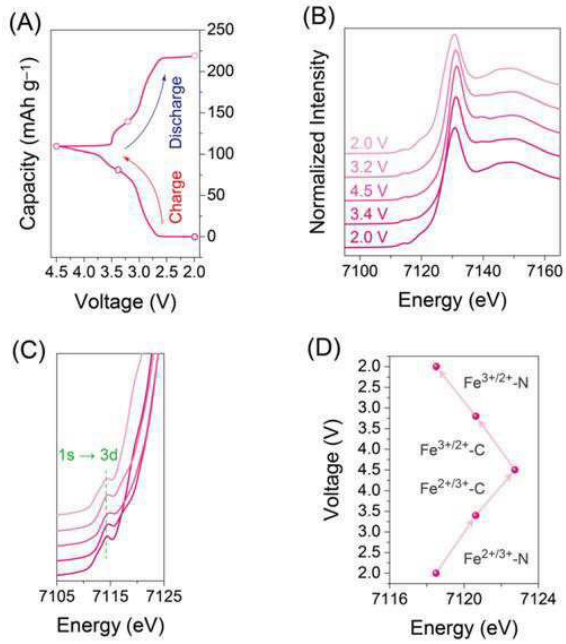
도면2


(A)
(B)
Intensity (a.u.)
2θ (1.5406 Å)
10
20
30
40
50
(100)
(110)
(111)
(200)
(220)
(400)
(420)
i-BG-25/5
25 °C for 5 h
wn-BG-60/24
25 °C for 5 h
&
60 °C for 24 h
c-BG-80/24
25 °C for 5 h
&
80 °C for 24 h
c-PB-95/24
25 °C for 5 h
&
95 °C for 24 h
◆ : Fe2O3
500 nm

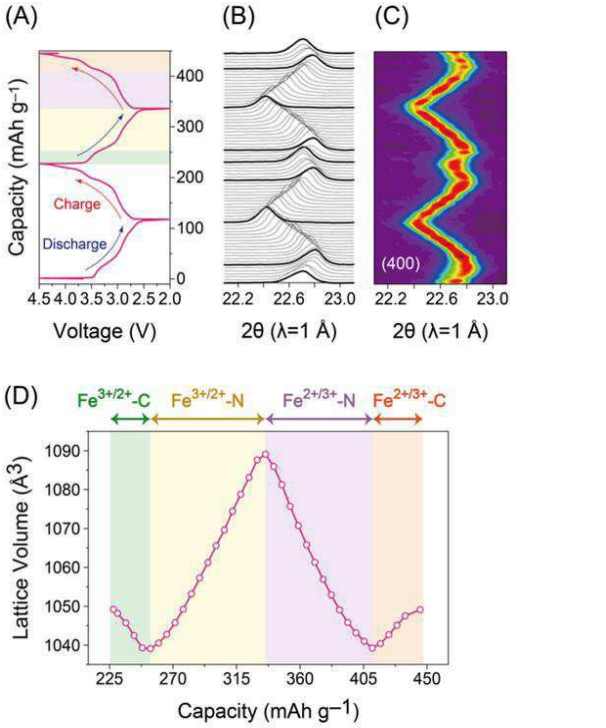
도면3


(A)
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
Fe3+/2+-C
Fe2+/3+-C
Fe2+/3+-N
Fe3+/2+-N
i-BG-25/24
c-BG-80/24
(B)
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number
10 25 50 100 250 500 50
Current density (mA g−1)
i-BG-25/24
c-BG-80/24
(C)
dQ/dV (mAh g−1V−1)
Voltage (V)
c-BG-80/24
2.97 V
3.61 V
3.56 V
2.97 V
(D)
dQ/dV (mAh g−1V−1)
Voltage (V)
i-BG-25/24
2.93 V
3.59 V
Defective site
3.01 V
3.56 V
2.79 V
(E)
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number
25 °C
i-BG-25/24
c-BG-80/24
(F)
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number
60 °C
i-BG-25/24
c-BG-80/24

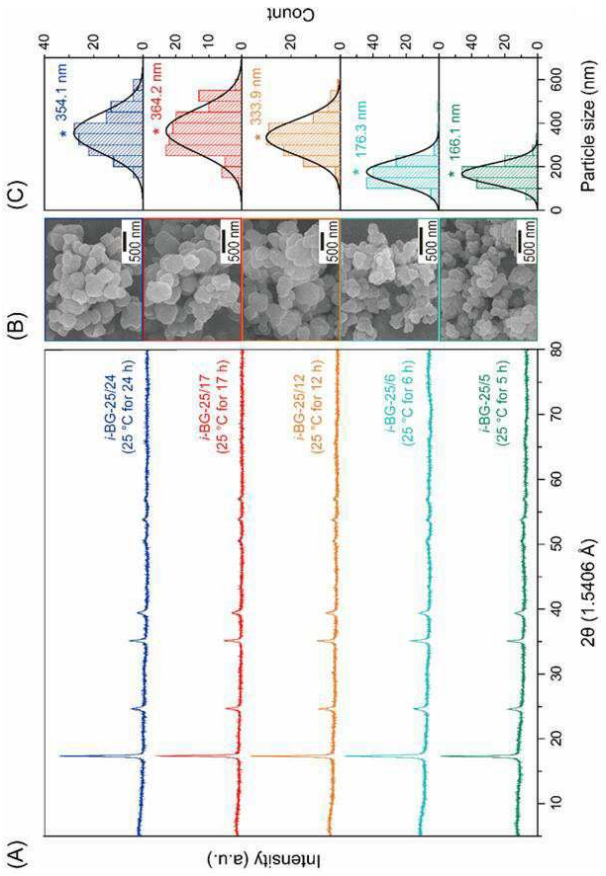
도면4


(A)
Capacity (mAh g−1)
Discharge
Charge
Voltage (V)
(B)
Normalized Intensity
2.0 V
3.2 V
4.5 V
3.4 V
2.0 V
Energy (eV)
(C)
1s → 3d
Energy (eV)
(D)
Voltage (V)
Fe3+/2+-N
Fe3+/2+-C
Fe2+/3+-C
Fe2+/3+-N
Energy (eV)

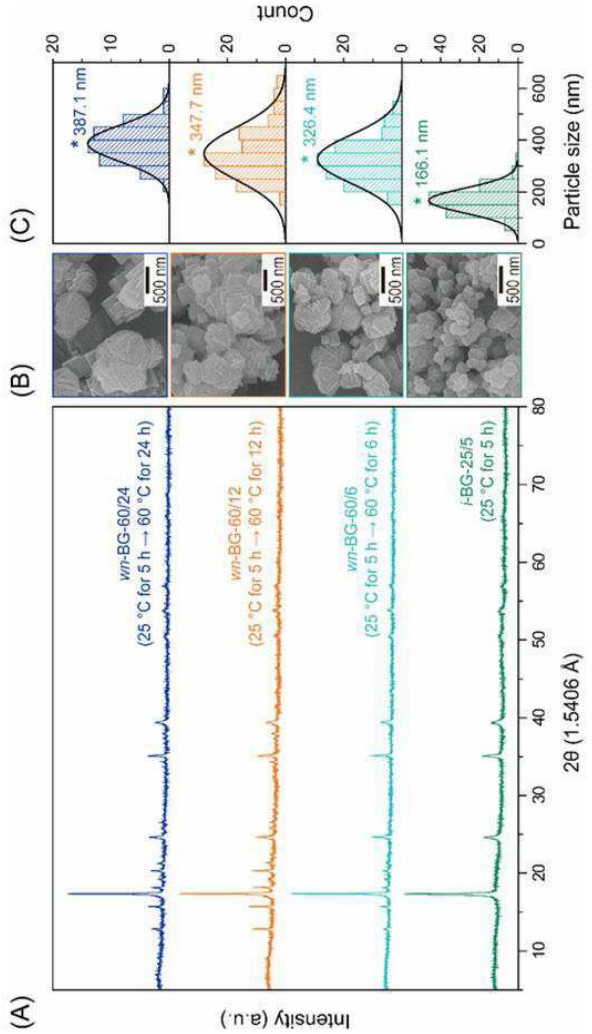
도면5


(A)
(B)
(C)
Capacity (mAh g−1)
Charge
Discharge
Voltage (V)
2θ (λ=1 Å)
(400)
(D)
Fe3+/2+-C
Fe3+/2+-N
Fe2+/3+-N
Fe2+/3+-C
Lattice Volume (Å3)
Capacity (mAh g−1)

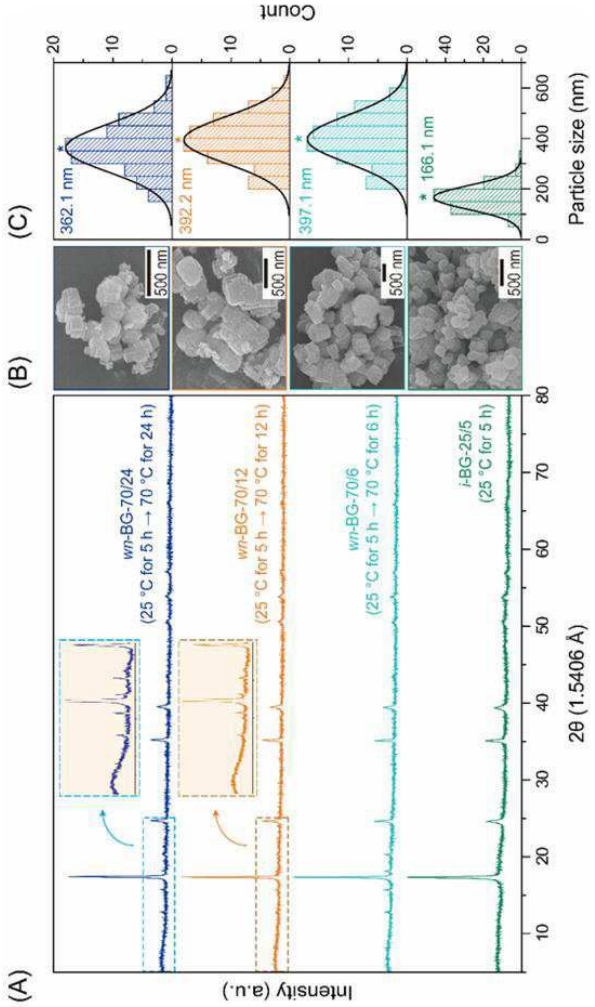
도면6


Count
(C)
354.1 nm
364.2 nm
333.9 nm
176.3 nm
166.1 nm
Particle size (nm)
(B)
500 nm
(A)
i-BG-25/24 (25 °C for 24 h)
i-BG-25/17 (25 °C for 17 h)
i-BG-25/12 (25 °C for 12 h)
i-BG-25/6 (25 °C for 6 h)
i-BG-25/5 (25 °C for 5 h)
2θ (1.5406 Å)
Intensity (a.u.)

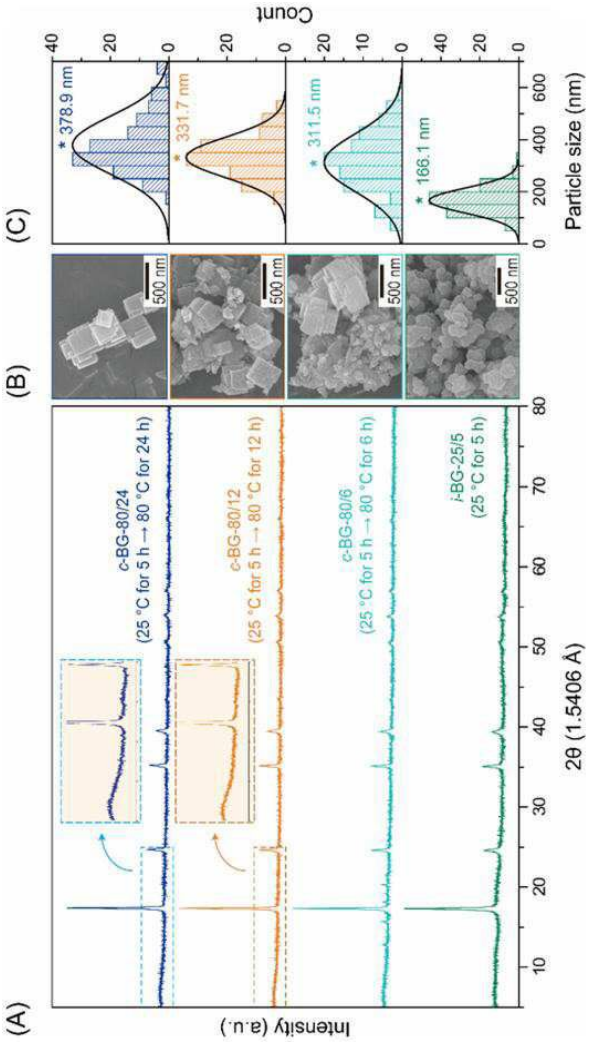
도면7


(A)
(B)
(C)
Intensity (a.u.)
2θ (1.5406 Å)
wn-BG-60/24
(25 °C for 5 h → 60 °C for 24 h)
wn-BG-60/12
(25 °C for 5 h → 60 °C for 12 h)
wn-BG-60/6
(25 °C for 5 h → 60 °C for 6 h)
i-BG-25/5
(25 °C for 5 h)
500 nm
Count
Particle size (nm)
* 387.1 nm
* 347.7 nm
* 326.4 nm
* 166.1 nm

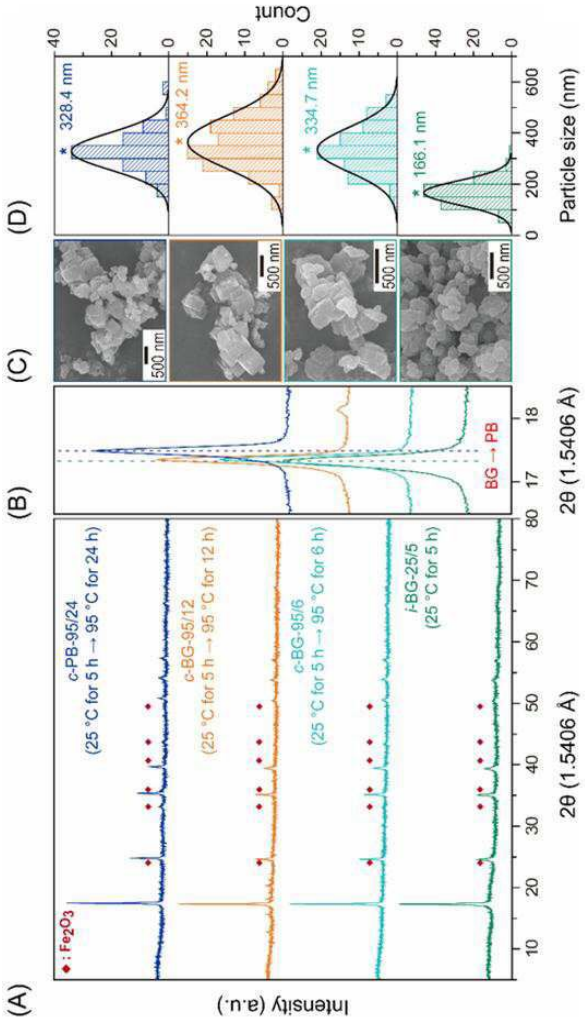
도면8


(A)
(B)
(C)
Intensity (a.u.)
2θ (1.5406 Å)
wn-BG-70/24
(25 °C for 5 h → 70 °C for 24 h)
wn-BG-70/12
(25 °C for 5 h → 70 °C for 12 h)
wn-BG-70/6
(25 °C for 5 h → 70 °C for 6 h)
i-BG-25/5
(25 °C for 5 h)
500 nm
Count
Particle size (nm)
362.1 nm
392.2 nm
397.1 nm
166.1 nm

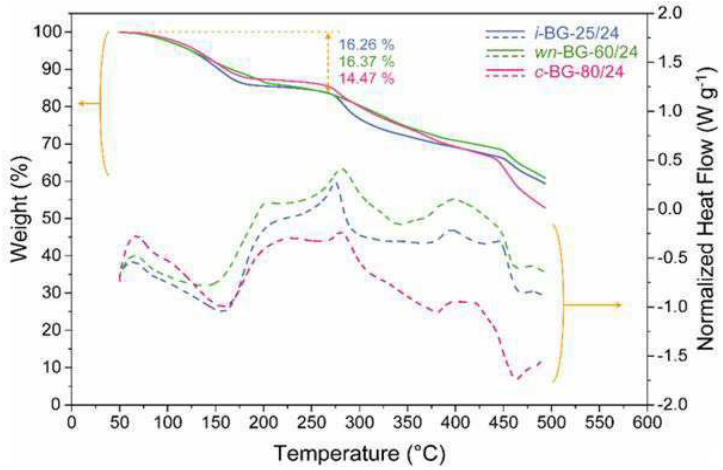
도면9


(A)
(B)
(C)
Intensity (a.u.)
2θ (1.5406 Å)
c-BG-80/24
(25 °C for 5 h → 80 °C for 24 h)
c-BG-80/12
(25 °C for 5 h → 80 °C for 12 h)
c-BG-80/6
(25 °C for 5 h → 80 °C for 6 h)
i-BG-25/5
(25 °C for 5 h)
500 nm
Count
Particle size (nm)
* 378.9 nm
* 331.7 nm
* 311.5 nm
* 166.1 nm

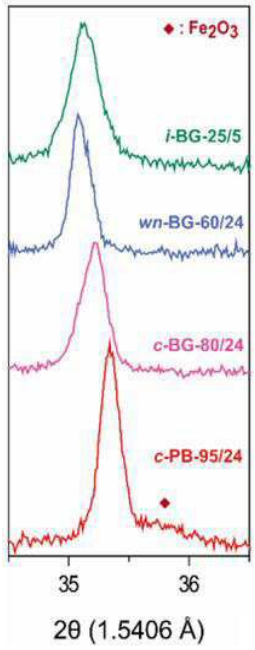
도면10


(A)
(B)
(C)
(D)
Intensity (a.u.)
2θ (1.5406 Å)
♦ : Fe2O3
c-PB-95/24
(25 °C for 5 h → 95 °C for 24 h)
c-BG-95/12
(25 °C for 5 h → 95 °C for 12 h)
c-BG-95/6
(25 °C for 5 h → 95 °C for 6 h)
i-BG-25/5
(25 °C for 5 h)
BG → PB
500 nm
328.4 nm
364.2 nm
334.7 nm
166.1 nm
Particle size (nm)
Count

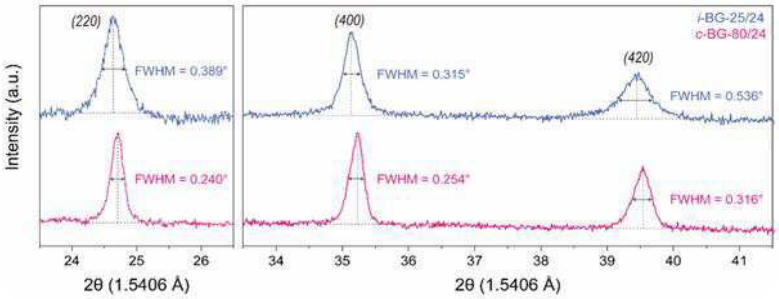
도면11


i-BG-25/24
wn-BG-60/24
c-BG-80/24
16.26 %
16.37 %
14.47 %
Weight (%)
Normalized Heat Flow (W g-1)
Temperature (°C)

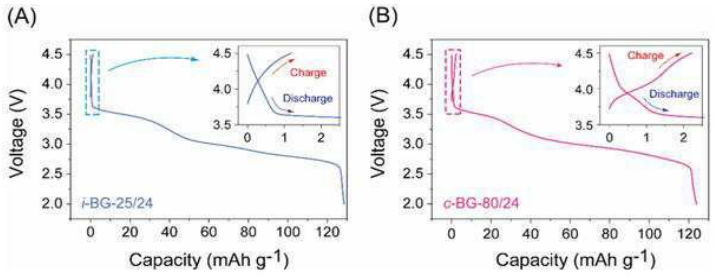
도면12



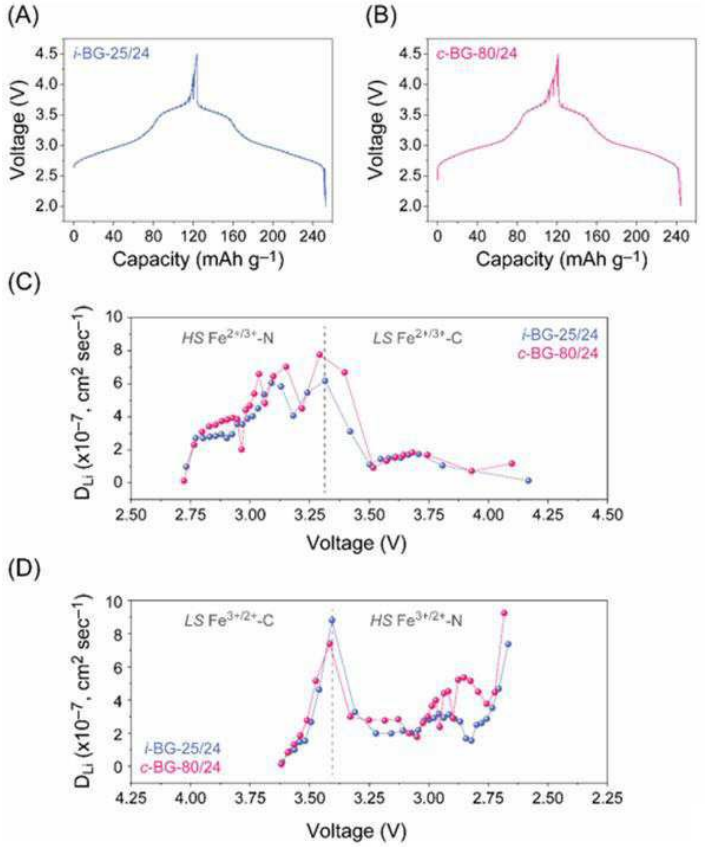
도면13



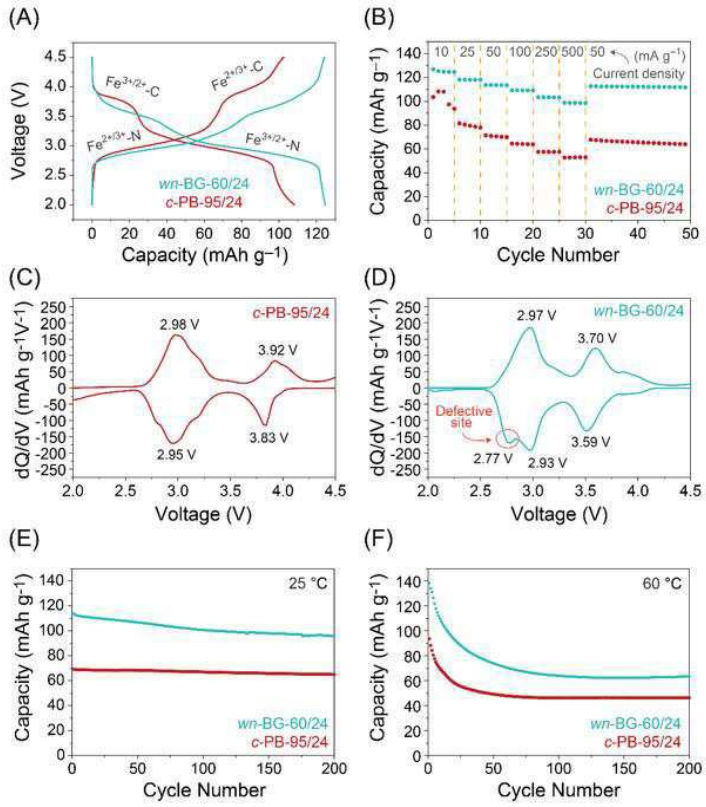
도면14



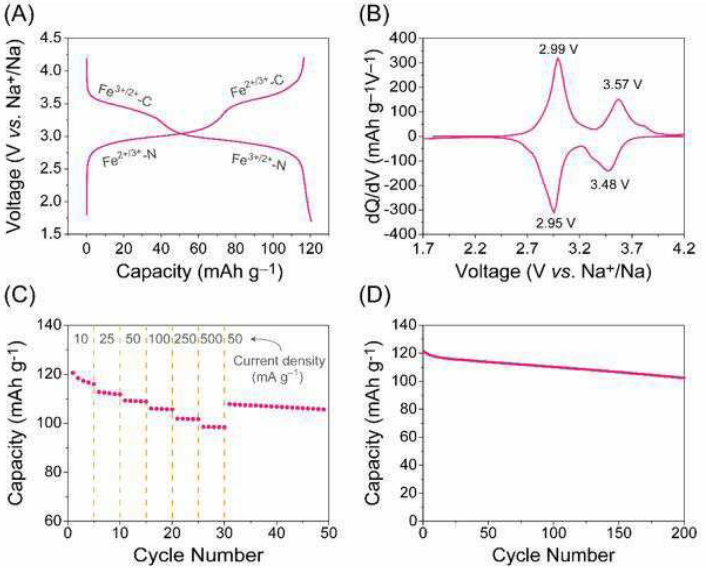
도면15


(A)
i-BG-25/24
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
(B)
c-BG-80/24
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
(C)
HS Fe2+/3+-N
LS Fe2+/3+-C
i-BG-25/24
c-BG-80/24
DLi (x10−7, cm2 sec−1)
Voltage (V)
(D)
LS Fe3+/2+-C
HS Fe3+/2+-N
i-BG-25/24
c-BG-80/24
DLi (x10−7, cm2 sec−1)
Voltage (V)

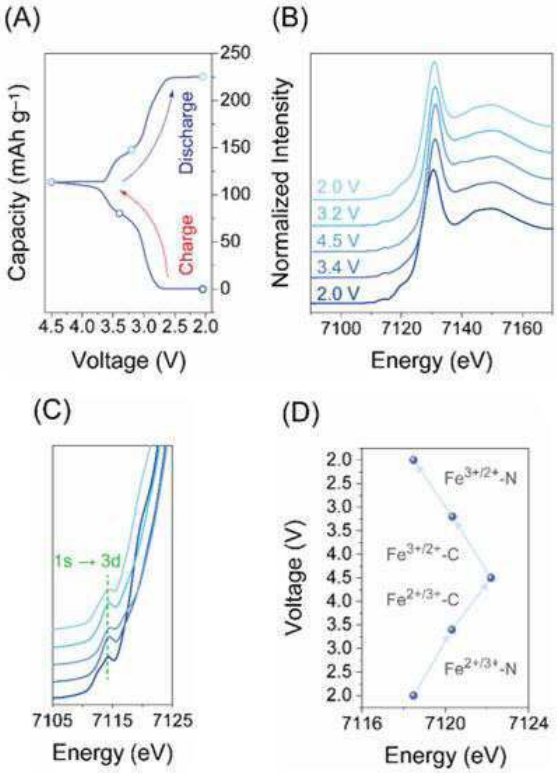
도면16


(A)
Fe3+/2+-C
Fe2+/3+-C
Fe2+/3+-N
Fe3+/2+-N
wn-BG-60/24
c-PB-95/24
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
(B)
10 25 50 100 250 500 50 (mA g−1)
Current density
wn-BG-60/24
c-PB-95/24
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number
(C)
c-PB-95/24
2.98 V
3.92 V
2.95 V
3.83 V
dQ/dV (mAh g-1V-1)
Voltage (V)
(D)
wn-BG-60/24
2.97 V
3.70 V
Defective site
2.77 V
2.93 V
3.59 V
dQ/dV (mAh g-1V-1)
Voltage (V)
(E)
25 °C
wn-BG-60/24
c-PB-95/24
Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
(F)
60 °C
wn-BG-60/24
c-PB-95/24
Capacity (mAh g-1)
Cycle Number

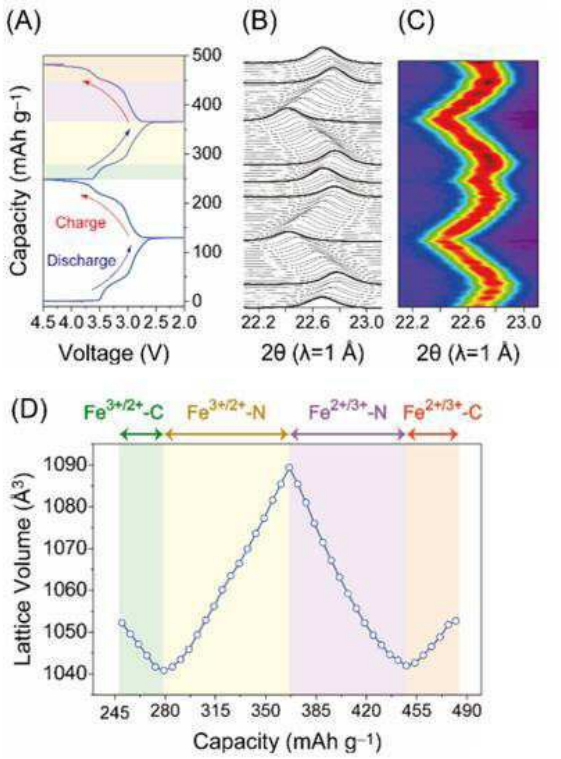
도면17


(A)
Voltage (V vs. Na+/Na)
Capacity (mAh g−1)
Fe3+/2+-C
Fe2+/3+-C
Fe2+/3+-N
Fe3+/2+-N
(B)
dQ/dV (mAh g−1V−1)
Voltage (V vs. Na+/Na)
2.99 V
3.57 V
3.48 V
2.95 V
(C)
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number
10 25 50 100 250 500 50
Current density (mA g−1)
(D)
Capacity (mAh g−1)
Cycle Number

도면18


(A)
Capacity (mAh g−1)
Voltage (V)
Discharge
Charge
(B)
Normalized Intensity
Energy (eV)
2.0 V
3.2 V
4.5 V
3.4 V
2.0 V
(C)
1s → 3d
Energy (eV)
(D)
Voltage (V)
Energy (eV)
Fe3+/2+-N
Fe3+/2+-C
Fe2+/3+-C
Fe2+/3+-N

도면19


(A)
(B)
(C)
Capacity (mAh g⁻¹)
Charge
Discharge
Voltage (V)
2θ (λ=1 Å)
2θ (λ=1 Å)
(D)
Fe3+/2+-C
Fe3+/2+-N
Fe2+/3+-N
Fe2+/3+-C
Lattice Volume (Å3)
Capacity (mAh g⁻¹)