

커켄달 효과와 주형법을 통해 합성한 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 리튬 이차전지 음극활물질 적용

이영광[‡] · 정순영[‡] · 조종상[†]

충북대학교 공업화학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로1
(2018년 9월 4일 접수, 2018년 10월 23일 수정본 접수, 2018년 10월 30일 채택)

Application of Porous Nanofibers Comprising Hollow α -Fe₂O₃ Nanospheres Prepared by Applying Both PS Template and Kirkendall Diffusion Effect for Anode Materials in Lithium-ion Batteries

Young Kwang Lee[‡], Sun Young Jeong[‡] and Jung Sang Cho[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 4 September 2018; Received in revised form 23 October 2018; accepted 30 October 2018)

요 약

본 연구는 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 나노구조체를 전기방사 공정 및 두단계의 후 열처리 과정을 통해 주형법과 커켄달 효과를 동시 적용하여 합성했다. 열처리 과정 중, 수 nm의 치밀한 Fe 금속입자는 커켄달 효과에 의해 중공구조를 갖는 α -Fe₂O₃ 입자로 최종 변환되었다. 또한, 전기방사 용액에 첨가한 PS 나노비드는 첫 열처리 과정 중 분해되어 구조체 내 수많은 기공을 형성, 환원 및 산화를 위한 가스들이 구조체 내부로 원활히 침투될 수 있는 역할을 했다. 최종 생성물인 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체를 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과, 1.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에도 불구하고 30 사이클 후 776 mA h g⁻¹의 높은 방전 용량을 나타냈다. 이와 같은 우수한 리튬 저장특성은 본 구조체를 구성하는 중공형 α -Fe₂O₃ 입자와 입자들 사이의 나노기공으로부터 기인한 결과이다. 본 연구에서 제안한 중공 입자로 구성된 다공성 1차원 나노구조체 합성 방법은 다양한 전이금속 화합물 조성에 적용 가능하므로 에너지 저장 분야를 포함한 여러 분야에 응용 가능하다.

Abstract – Porous nanofibers comprising hollow α -Fe₂O₃ nanospheres were prepared by applying both template method and Kirkendall diffusion effect to electrospinning process. During heat-treatment processes, the solid Fe nano-metals formed by initial heat-treatment in the carbon matrix were converted into the hollow structured α -Fe₂O₃ nanospheres. In particular, PS nanobeads added in the spinning solution were decomposed and formed numerous channels in the composite, which served as a good pathway for Kirkendall diffusion gas. The resulting porous nanofibers comprising hollow α -Fe₂O₃ nanospheres were applied as an anode material for lithium-ion batteries. The discharge capacities of the nanofibers for the 30th cycle at a high current density of 1.0 A g⁻¹ was 776 mA h g⁻¹. The good lithium ion storage property was attributed to the synergetic effects of the hollow α -Fe₂O₃ nanospheres and the interstitial nanovoids between the nanospheres. The synthetic method proposed in this study could be applied to the preparation of porous nanofibers comprising hollow nanospheres with various composition for various applications, including energy storage.

Key words: Hollow structure, Nanofibers, Electrospinning, Kirkendall diffusion, Anodes, Batteries

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscho@cbnu.ac.kr

[‡] Young Kwang Lee and Sun Young Jeong contributed equally to this work.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 리튬 이차전지는 소형 전자기기에서 전기차를 포함한 대형 저장장치의 전력원으로 사용 범위가 점차 확대됨에 따라 큰 용량, 긴 수명 특성 및 우수한 율속 특성을 갖는 전지의 개발이 요구되고 있다. 특히 전지의 성능은 음극활물질의 조성 및 해당 나노구조체의 형상에 크게 영향을 받기 때문에 음극활물질의 단순 합성을 넘어 크기와 형태의 제어 및 여러 재료와의 복합화와 관련된 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이 중 1차원 구조는 부피당 표면적이 크고, 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용 시 섬유 방향으로 효율적인 전자의 이동이 가능하며 Li^+ 의 확산 거리를 줄일 수 있는 장점을 갖는다[4-6]. Jayaraman 등은 전기방사 공정 및 후열처리공정을 통해 TiNb_2O_7 와 LiMn_2O_4 의 1차원 구조체를 합성 후 각각 리튬 이차전지의 음극 및 양극활물질로 적용하여 150 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 116 mA h g^{-1} 의 가역용량을 보고한 바 있다[4]. 또한 Zhang 등은 수열합성법을 이용하여 탄소가 코팅된 SnO_2 나노튜브를 합성, 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용하여 200 mA h g^{-1} 의 전류밀도에서 50 사이클 후 700 mA h g^{-1} 의 용량을 보고했다[5].

치밀한 구조에 비해 큰 비표면적을 갖는 다공성 및 중공형 구조체는 반응성이 우수하기 때문에 에너지 저장/변환장치, 촉매, 센서 등 여러 분야에서 많은 장점을 나타낸다[7-9]. 특히 다공성 중공구조체를 리튬 이차전지의 활물질로 적용하면 충·방전과정 동안 금속 화합물의 큰 부피변화의 수용이 가능하기 때문에 전지의 수명특성 향상이 가능하며 리튬이온의 확산거리를 감소시킴으로써 전지의 향상된 율속특성을 얻을 수 있다. Park 등은 SiO_2 템플릿을 이용하여 다공성 MoS_2/C 복합구조체를 합성, 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과 1 A g^{-1} 의 전류밀도에서 300 사이클 후 732 mA h g^{-1} 의 용량을 유지했으며, 10 A g^{-1} 의 높은 전류밀도에서도 496 mA h g^{-1} 의 용량을 나타냈다[7]. Dou 등은 AAO 템플릿을 이용하여 Sn/Ni bimetallic nanotube array를 합성 후 polyethylene oxide를 코팅하여 ($\text{Sn/Ni}@PEO$) 리튬 전지의 음극활물질에 적용한 결과 0.1 A g^{-1} 의 전류밀도에서 200 사이클 후 806 mA h g^{-1} 의 용량유지를 보고했다[8]. 그러나 hard template 방법을 통한 분말 합성의 경우, 식각 과정 중 주재료가 의도치 않게 제거될 수 있기 때문에 재료의 선택에 제한이 있다. 이러한 한계의 극복을 위해, 최근 커켄달 확산 기전을 다공성 및 중공구조 합성 공정에 적용한 연구가 보고되고 있다[10-12]. 커켄달 확산 기전을 적용하면 두 물질의 접촉 시 이온반경 차이에서 기인한 이온의 확산 속도 차이로 인해 두 재료의 경계면에서 공극이 형성, 공극의 응집을 통해 다공 및 중공형 구조체가 제조된다. 따라서 중공구조체 합성을 위한 템플릿 식각공정이 불필요하다.

컨버전 기전에 의해 동작하는 음극활물질 중 Fe_2O_3 는 무독성, 저가 및 고 안정성을 특징으로 하며 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용 시 $1,007 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 높은 이론용량을 갖기 때문에 리튬 이차전지의 차세대 음극활물질로서 많은 연구가 진행되고 있다[13,14]. 따라서 본 연구는 커켄달 확산 기전 및 주형법을 전기방사 공정에 동시 적용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체를 합성하고자 한다. 이를 위해 전기방사 공정을 통해 제조된 섬유를 연속된 후 열처리 과정 중, 커켄달 확산기전의 적용을 통해 합성했다. 각 공정 단계 별 X-선 회절(XRD) 분석, 푸리에변환-적외선 분광법(FT-IR)을 통한 상분석, SEM 및 TEM을 통한 구조체의 형상 변화를 추적하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 합성

메커니즘을 규명했으며 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용하여 리튬이온 저장 특성을 평가했다.

2. 실험 방법

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체는 전기방사 공정과 두 단계의 후열처리 과정을 통해 합성했다. 구조체 내 공극의 생성을 위해 40 nm 의 평균 직경을 갖는 polystyrene (PS) 나노비드를 전기방사 공정을 위한 용액에 첨가했다. 이 때, PS 나노비드는 emulsion polymerization을 통해 현탁액의 형태로 준비했다. 즉, 300 mL 증류수에 30 g 의 styrene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, Sigma-Aldrich, 99.0%), 3.3 g 의 4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99.0%), 그리고 0.15 g 의 sodium bicarbonate (NaHCO_3 , Samchun, 99.0%)을 첨가한 후 70°C 에서 1시간 교반한다. 그 후, 0.15 g 의 potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Samchun, 98.0%)을 용액에 첨가하여 N_2 gas로 purging시킨 후 70°C 에서 18시간, 350 rpm 으로 교반하여 40 nm PS 나노비드가 포함된 현탁액을 준비했다. 전기방사 공정을 위한 용액은 10 mL 의 PS 나노비드 현탁액과 10 mL 의 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DUCKSAN, 99.9%)에 5.05 g 의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (KANTO, 98.5%), 1.5 g 의 polyvinyl pyrrolidone (PVP, ACROS, $M_w = 1,300,000$)를 첨가하여 준비했다. 방사용액은 21-gauge stainless steel 노즐을 통해 전기방사 공정을 진행했다. 이 때, 토출 유량은 1 mL h^{-1} , 노즐과 drum 수집부의 거리는 10 cm , drum의 회전속도는 300 rpm , 24 kV 의 전압을 인가한 상태에서 공정을 진행했다. 방사된 섬유는 100°C 에서 안정화 후 5% H_2/Ar 분위기, 500°C 에서 3시간 동안 열처리한 후, 다시 공기 분위기, 500°C 에서 3시간 동안 열처리하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체를 제조했다. 전기방사 용액에 첨가한 PS 나노비드의 효과를 조사하기 위해 PS 나노비드 현탁액 대신 증류수를 동일한 양만큼 첨가하여 용액을 조성 후 같은 조건에서 동일한 공정을 진행했다. 실험명의 편의를 위해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1차원 구조체는 각각 porous nanofiber with hollow nanospheres와 solid nanofiber로 명시했다. 공정의 각 단계에서 시료의 형상은 주사전자현미경(SEM, ULTRA PLUS, ZEISS) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2100F)으로 관찰하였다. 시료의 상 및 작용기 분석을 위해 푸리에변환-적외선 분광법(FT-IR, FT/IR-480 Plus, Jasco) 과 X-선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)가 사용되었다. 시료의 비 표면적 및 기공 분포는 N_2 가스를 흡착제로 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식과 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식을 통해 분석했다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1차원 구조체의 리튬 저장 특성은 2032-코인셀로 조립하여 평가했다. 전극 제조를 위한 슬러리는 활물질, 탄소(Super-P), 바인더(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 각각 7:2:1의 중량비로 증류수에 혼합하여 준비한 후 구리 호일에 코팅, 건조하여 전극을 제조했다. 전극의 직경은 1.4 cm 이며 Li 금속과 microporous polypropylene 필름을 각각 상대전극 및 분리막으로 사용했다. 유기 전해질은 fluoroethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v) 용매에 1 M 의 LiPF_6 염을 첨가하여 준비했다. 셀의 충·방전 과정은 $0.001\text{-}3.0 \text{ V}$ 의 전압범위에서 진행했으며 이 때 전극의 무게는 약 1.6 mg cm^{-1} 이었다.

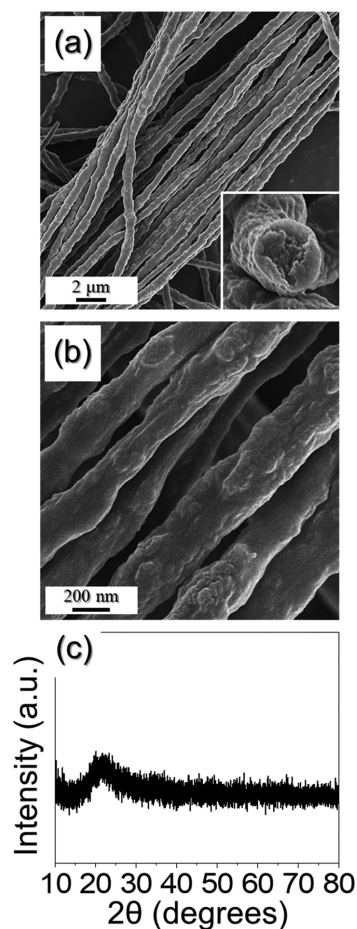


Fig. 1. SEM images and XRD pattern of the as-spun nanofibers: (a) low and (b) high-magnification FE-SEM images and (c) XRD pattern.

3. 결과 및 고찰

α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 합성 기전은 각 공정 단계에서의 시편의 미세구조 형상과 조성 변화의 추적을 토대로 규명했다. Fig. 1(a), (b)의 SEM 사진에서 전기방사 공정을 통해 합성한 섬유유 평균 직경은 약 440 nm로 균일 했으며 섬유유 표면과 파단면의 관찰을 통해, 용액 내 첨가된 PS 나노비드가 섬유 구조체 내에 고르게 분포되어 있음을 SEM 사진의 표면 굴곡 형태를 통해 유추할 수 있다. 방사된 섬유유는 Fig. 1(c)의 XRD 분석 결과, 22 부근에서 넓고 약한 피크를 갖는 무정형의 패턴을 나타냈으며 이를 통해 용액 제조 시 첨가한 Fe염, PVP, 및 PS나노비드가 포함된 비정질 섬유유가 방사되었음을 확인할 수 있다.

방사된 섬유유 내 Fe 염을 Fe 금속 입자로 상 전환시키기 위해 5%의 H₂/Ar 분위기에서 500 °C로 열처리하여 환원시킨 후 구조체의 형태를 Fig. 2(a), (b)에 나타냈다. Fig. 2(a), (b)에서, 열처리 후 섬유유의 평균 직경은 약 350 nm로 측정되었으며 섬유유의 표면과 파단면의 관찰을 통해 수많은 기공이 확인되었다. 이는, 500 °C의 열처리 과정에서 첨가된 PS 나노비드가 가스형태로 열분해되어 제거되면서 해당 자리에 기공을 생성시켰기 때문이다[15]. 열처리 후의 XRD 패턴(Fig. 2(c)) 분석을 통해 열처리 전의 Fe염이 Fe금속 상으로 완전히 환원된 것이 확인되었으며 BCC 결합 구조의 Fe 격자 내에 탄

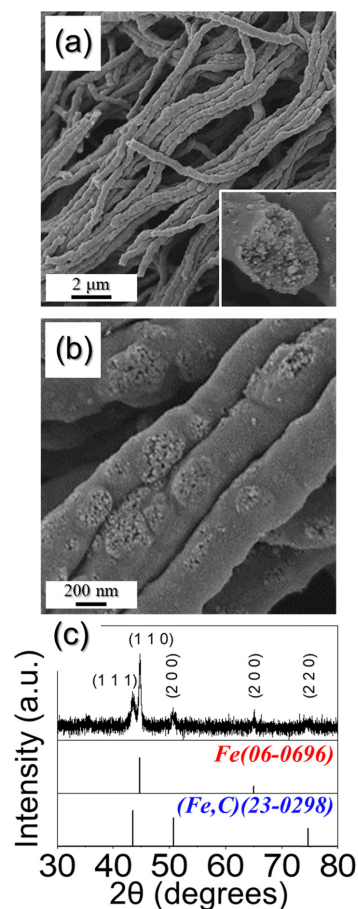


Fig. 2. SEM images and XRD pattern of the nanofibers after initial heat-treatment at 500 °C for 3 h under 5% H₂/Ar atmosphere: (a) low and (b) high-magnification FE-SEM images and (c) XRD pattern.

소가 침입한 고용체 형태의 오스테나이트 상 [(Fe, C), PDF# 23-0298]이 추가적으로 관찰되었다. 이는, 환원 과정 중 Fe 금속 주변에 분포하는 PVP로부터 분해된 탄소가 Fe 격자 내 침입하여 환원된 Fe 금속 입자 주변에 BCC 구조의 오스테나이트 상이 일부 생성되었음을 나타낸다[16,17]. 열처리 과정 중 섬유유 내 존재하는 PS 나노비드의 완벽한 분해를 확인하기 위해 섬유유의 열처리 전과 후를 FT-IR을 이용하여 작용기를 분석하였다(Fig. 3). 열처리 전의 섬유유에서 PS의 C=C 결합에 해당하는 피크와 PVP의 C=O 및 C-N 결합[18,19]에 해당하는 피크가 각각 1494, 1644, 1294 cm⁻¹에서 관찰되었으나 열처리 후 시편의 분석결과, 해당 피크들은 더 이상 관찰되지 않았다. 이를 통해 PS 나노비드의 완벽한 열분해 및 PVP의 탄화가 진행된 것을 확인할 수 있다. XRD 및 FT-IR 분석결과를 통해 열처리 과정 중 PS 나노비드가 완벽히 열분해되어 제거됨을 확인했으며 그 결과 생성된 기공이 열처리 과정 중 환원 가스의 구조체 내로의 침투를 용이하게 함으로써 Fe 금속 상이 섬유유 내에서 균일하게 생성될 수 있었다.

커켄달 확산 기전을 구조체에 적용하기 위해 두번째 열처리 공정을 공기 분위기에서 500 °C로 진행하였다. 두번째 열처리 공정 후 섬유유의 형태, 상분석, 및 원소 맵핑 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 후의 섬유유의 상 분석 결과 (Fig. 4(a)) 순수한 α -Fe₂O₃ 상이 관찰되었으며, (1 0 4) 면에서 Scherrer equation을 통해 구한 결정립의

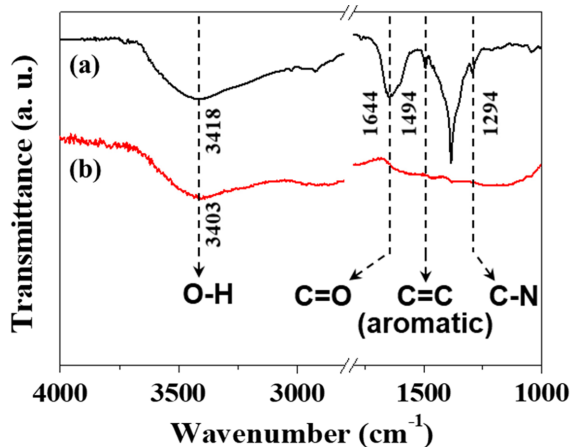


Fig. 3. FT-IR spectra of the nanofibers (a) before and (b) after initial heat-treatment at 500 °C for 3 h under 5% H₂/Ar atmosphere.

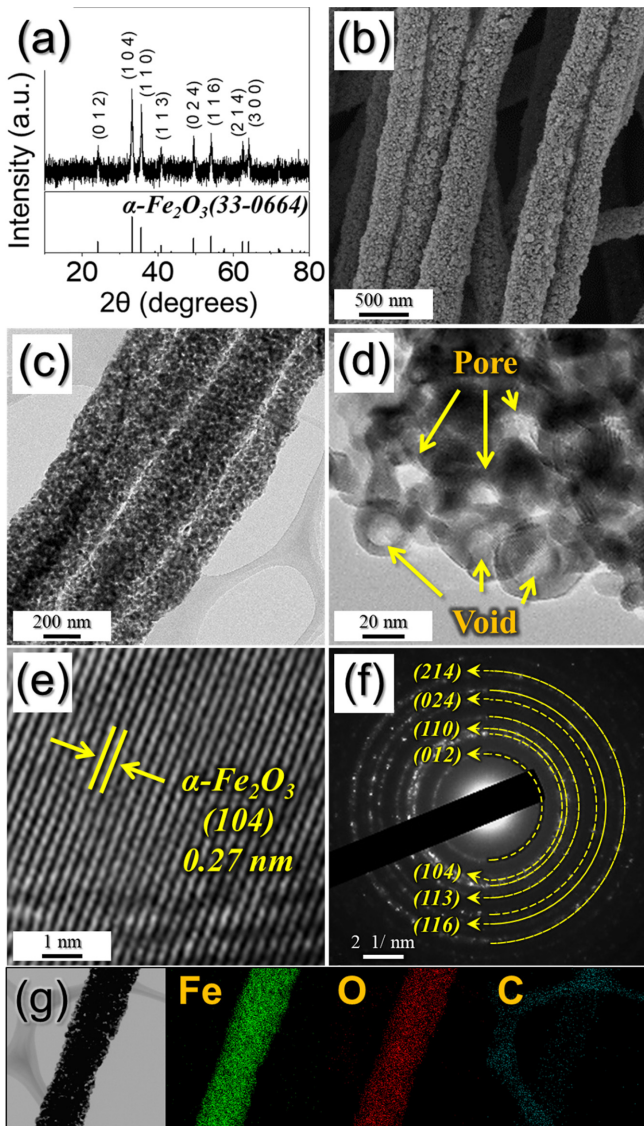


Fig. 4. XRD pattern, Morphologies, SAED pattern, and elemental mapping images of the porous nanofibers comprising hollow α -Fe₂O₃ nanospheres: (a) XRD pattern, (b) FE-SEM image, (c) TEM image, (d,e) HR-TEM images, (f) SAED pattern, and (g) elemental mapping images.

크기는 16 nm로 계산되었다. SEM (Fig. 4(b)) 관찰 결과, 열처리 공정 후에도 일차원의 구조체는 잘 유지되었으며 섬유 표면의 거칠기가 첫번째 환원 열처리 공정에 비해 다소 증가됨이 관찰되었다. 고배율의 TEM (Fig. 4(c), (d)) 관찰 결과, 주목할 점은 30 nm 크기를 갖는 구형의 α -Fe₂O₃ 중공 구조의 입자들이 1차원 구조체를 구성하고 있음이 관찰되었다. 1차 열처리 과정 중 생성된 치밀한 구조의 Fe 금속 입자는 2차 열처리 과정을 통한 커켄달 확산 기전에 의해 α -Fe₂O₃ 입자 내부에 빈 공간을 포함하는 중공 구조로 형태가 전환되었다. 이는 Fe 입자의 표면 산화에 의해 Fe@Fe₂O₃ 요크셀 구조가 형성된 후, 상대적으로 작은 이온 반경을 갖는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺ 이온(Fe²⁺ = 76 pm, Fe³⁺ = 65 pm)이 요크셀 구조체의 바깥으로 확산되는 속도가 산소 가스의 구조체 안쪽으로는 확산속도보다 빠르기 때문이다. 반응 초기에 Fe와 Fe₂O₃의 계면에서 공공이 생성된 후 응집되어 최종 Fe₂O₃ 입자 내부에 빈 공간을 형성했다[20,21]. 전기방사 용액에 첨가된 PS 나노비드는 1차 열처리 과정 중에 섬유상 구조체 내에 빈 공간을 형성시킴으로써 2차 열처리 과정 중 구조체 내부로의 공기 침투를 용이하게 함으로써 커켄달 확산효과가 효과적으로 이루어질 수 있었다. 고분해능 TEM 사진(Fig. 4(e))을

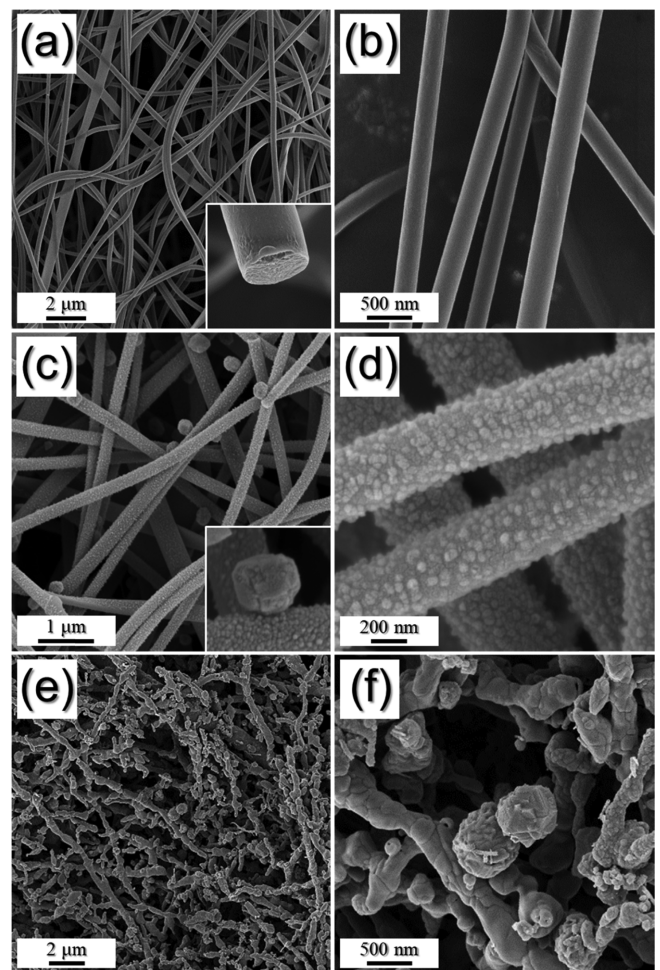


Fig. 5. FE-SEM images of the nanofibers prepared using the solution without PS nanobeads: (a, b) as-spun nanofibers, (c, d) nanofibers obtained after initial heat-treatment at 500 °C for 3 h under 5% H₂/Ar atmosphere, and (e, f) nanofibers obtained after second heat-treatment at 500 °C for 3 h under air atmosphere.

통해 α -Fe₂O₃의 (1 0 4)면의 격자간격인 0.27 nm가 관찰되었으며, SAED 패턴(Fig. 4(f))을 통해 역시 α -Fe₂O₃ 상을 확인할 수 있었다. 원소 맵핑 결과(Fig. 4(g)) α -Fe₂O₃ 중공입자가 1차원 구조체 내에 균일하게 분포함을 확인할 수 있으며 1차 열처리 과정에 의해 생성된 탄소가 2차 열처리 과정 중 완전히 열 분해되어 제거되었음을 확인하였다.

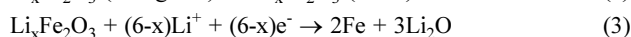
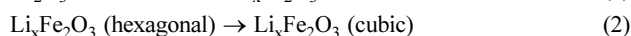
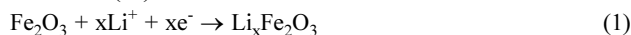
전기방사 용액에 첨가한 PS 나노비드의 효과를 조사하기 위해 PS 나노비드가 첨가되지 않은 용액을 준비, 동일한 공정을 거쳐 1차원 구조체를 합성한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. PS 나노비드를 첨가하지 않은 용액을 이용하여 전기방사 한 결과, 방사된 섬유(Fig. 5(a), (b))의 평균 직경은 약 250 nm며 PS 나노비드가 포함된 섬유와 비교하여 매끈한 표면 및 치밀한 단면이 관찰되었다. 이 후 분해 및 환원을 위해 H₂/Ar 분위기에서 500 °C로 열처리한 결과(Fig. 5(c), (d)), PS 나노비드의 부재로 인해 구조체 내부에 기공이 없는 치밀한 섬유가 관찰됐으며 섬유 표면에 조대한 Fe입자가 생성된 것이 관찰되었다. 또한 200 nm평균 직경을 갖는 섬유 표면에 약 240 nm 크기로 성장한 Fe 입자가 확인됐다. 이는 PS 나노비드가 분해되며 생성된 기공의 부재로 인해 열처리 과정동안 구조체 내부로 환원 가스의 효과적인 침투가 어려웠기 때문이다. 산화를 위해 공기분위기에서 500 °C로 열처리 후 얻어진 섬유(Fig. 5(e), (f))는 환원 후 생성된 불균일한 Fe가 커켄달 효과를 방해하여 α -Fe₂O₃의 과도한 결정성장이 관찰됐다. 그 결과, Fe 1차 입자들의 소결로 인

해 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃로 구성된 1차원 구조체가 형성되었다.

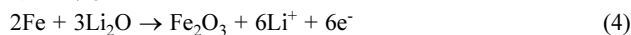
커켄달 확산 효과의 적용을 통해 합성한 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체의 비표면적 및 기공분포 특성을 확인하기 위해 N₂가스를 흡착제로 사용하여 등온 흡착-탈착 과정을 진행 후 Brunauer-Emmett-Teller (BET)와 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method로 해석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 등온 흡착-탈착 곡선(Fig. 6(a))을 통해 메조 기공에 해당하는 IV형 H3 loop가 관찰되었으며 26.1 m² g⁻¹의 비표면적을 확인했다. 또한 BJH 기공 분포 곡선(Fig. 6(b)) 관찰 결과, 구조체 내 제거된 PS 나노비드에 의해 생성된 30 nm크기의 기공 분포가 두드러지게 관찰되었다. 반면 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체는 8.3 m² g⁻¹의 낮은 비표면적을 확인했다(Fig. 6(a)).

α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체를 각각 리튬 이차전지의 음극에 적용하여 리튬이온 저장 특성을 평가했다. 이를 위해 음극활물질을 코인셀로 구성 후 0.001-3.0 V의 전압범위에서 1.0 A g⁻¹의 전류 밀도로 충·방전 테스트를 진행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. α -Fe₂O₃와 리튬이온의 전기화학 반응 기전은 아래의 식으로 정리된다[22,23].

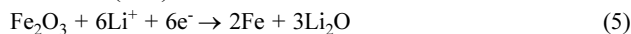
방전 과정 (1st)



충전 과정



방전 과정 (2nd~)



α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 충·방전 곡선(Fig. 7(a))에서 첫 방전 시 평탄 전위구간은 1.5 V, 1.0 V, 및 0.8 V에서 각각 관찰되었으며 이는 각각 Li⁺이온이 α -Fe₂O₃로의 삽입(1)과, Li_xFe₂O₃의 결정구조변화(2), 그 후 Fe 나노 결정 및 Li₂O의 생성(3)에 기인한다. 충전 과정 시 1.7 V에서 관찰된 평탄 전위구간은 Fe 금속의 산화에 의해 생성된 Fe₂O₃ 결정에 기인한다(4). 두번째 사이클 이후부터, 평탄 전위구간이 방전과 충전 시 각각 0.9 V (5)와 1.7 V (4)에서 가역적으로 관찰되었다. 두번째 사이클에서부터 방전 과정 시 평탄 전위구간의 변화는 첫 사이클 동안 생성된 α -Fe₂O₃의 미세한 나노 결정으로부터 기인한 영향이다. 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체의 충·방전 곡선(Fig. 7(b))은 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 유사한 거동을 보였다. α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체의 첫 방전 용량은 각각 1362 mA h g⁻¹와 1244 mA h g⁻¹이었으며, 이에 해당하는 첫 쿨롱 효율은 79%로 동일하였다. 첫 사이클 과정 중 전해질의 분해, solid-electrolyte-interface (SEI) layer의 형성은 초기 쿨롱효율을 저하시키는 원인으로 작용했다[24,25]. α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체와 치밀한 구조의 α -Fe₂O₃ 1차원 구조체의 수명 특성은 1.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 충·방전을 진행하여 Fig. 7(c)에 나타내었다. 그 결과, 30 사이클 후 각각 776 mA h g⁻¹와 304 mA h g⁻¹의 용량을 유지했으며 이는 각각 두번째 사이클에서의 방전 용량 대비 70%와 30% 수준에 해당한다. 다공성 1차원 구조체 내 형성된 α -Fe₂O₃ 중공입자 및 PS나노비드의 제거로 인

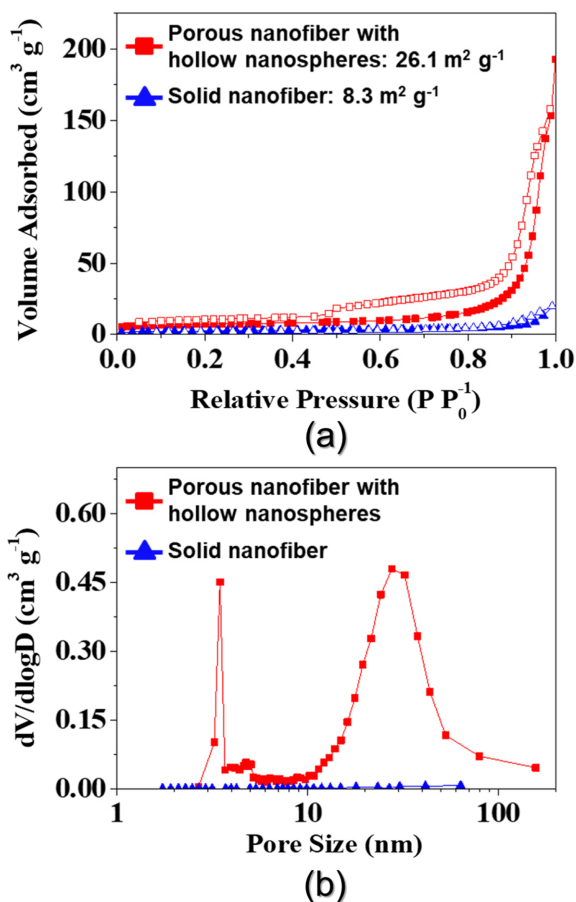


Fig. 6. (a) N₂ adsorption and desorption isotherms and (b) BJH desorption pore-size distribution of the porous nanofibers comprising hollow α -Fe₂O₃ nanospheres and solid structured α -Fe₂O₃ nanofibers.

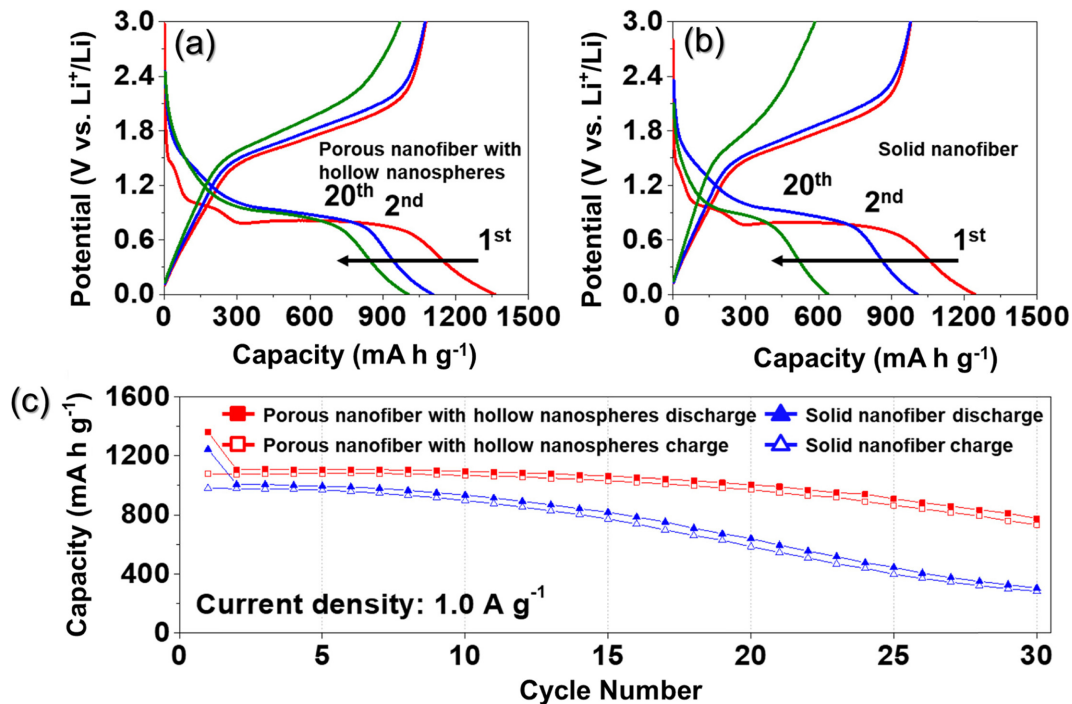


Fig. 7. Electrochemical performance of the porous nanofibers comprising hollow Fe₂O₃ nanospheres and solid structured α -Fe₂O₃ nanofibers: (a), (b) discharge-charge curves and (c) cycling performances at a current density of 1.0 A g⁻¹.

해 생성된 중공입자들 사이의 공극은 1.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에도 불구하고 충·방전이 진행되는 동안 α -Fe₂O₃의 부피팽창을 효과적으로 수용할 수 있었으며 α -Fe₂O₃ 중공입자들 사이의 공극의 생성은 구조체의 틈 사이로 전해질의 침투를 매우 용이하게 함으로써 충·방전 동안 리튬이온 및 전자의 빠른 이동을 가능하게 했다.

4. 결 론

본 연구는 커켄달 확산기전 및 주형법을 전기방사 공정에 동시 적용하여 합성한 α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체의 합성기전 및 이차전지 음극활물질로 적용 시 특성을 소개했다. 두 단계의 열처리 과정을 통해 커켄달 확산 기전을 구조체내에 효과적으로 적용함으로써 최종 중공구조를 갖는 α -Fe₂O₃ 입자가 생성되었으며 각 단계에서의 가스의 원활한 침투를 위해 PS 나노비드를 이용한 주형법이 적용되었다. α -Fe₂O₃ 중공입자로 구성된 다공성 1차원 구조체를 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과, 1.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에서 30 사이클 동안 775 mA h g⁻¹의 높은 가역용량을 유지했다. α -Fe₂O₃ 입자의 중공구조 및 1차원 구조체 내 포함된 공극은 충·방전 동안 활물질의 부피팽창을 효과적으로 수용함으로써 구조체의 안정성을 증가시킬 수 있었다. 본 연구에서 제시한 중공입자로 구성된 1차원 구조체의 합성법은 다양한 전이금속 산화물로 적용이 가능하며 에너지 저장 뿐만 아니라 촉매, 센서, 자성체, 약물전달 등 다양한 분야에서 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 2018년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2018R1A4A1024691, NRF-2017M1A2A2087577) 및

2016학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원을 받아 수행된 연구임.

Reference

1. Bruce, P. G., Scrosati, B. and Tarascon, J. M., "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(16), 2930-2946(2008).
2. Sun, Y., Liu, N. and Cui, Y., "Promises and Challenges of Nanomaterials for Lithium-Based Rechargeable Batteries," *Nat. Energy*, **1**(7), 16071(2016).
3. Yu, S. H., Lee, S. H., Lee, D. J., Sung, Y. E. and Hyeon, T., "Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes," *Small*, **12**(16), 2146-2172(2016).
4. Jayaraman, S., Aravindan, V., Suresh Kumar, P., Chui Ling, W., Ramakrishna, S. and Madhavi, S., "Exceptional Performance of TiNb₂O₇ Anode in All One-Dimensional Architecture by Electrospinning," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**(11), 8660-8666(2014).
5. Zhang, L., Zhang, G., Wu, H. B., Yu, L. and Lou, X. W. D., "Hierarchical Tubular Structures Constructed by Carbon-Coated SnO₂ Nanoplates for Highly Reversible Lithium Storage," *Advanced Materials*, **25**(18), 2589-2593(2013).
6. Wu, H. B., Zhang, G., Yu, L. and Lou, X. W. D., "One-Dimensional Metal Oxide-Carbon Hybrid Nanostructures for Electrochemical Energy Storage," *Nanoscale Horizons*, **1**(1), 27-40(2016).
7. Park, S.-K., Lee, J., Bong, S., Jang, B., Seong, K.-D. and Piao, Y., "Scalable Synthesis of Few-Layer MoS₂ Incorporated into Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Li- and Na-Ion Battery Anodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(30), 19456-19465(2016).
8. Dou, P., Cao, Z., Zheng, J., Wang, C. and Xu, X., "Solid Polymer

- Electrolyte Coating Three-Dimensional Sn/Ni Bimetallic Nanotube Arrays for High Performance Lithium-Ion Battery Anodes," *J. Alloys Compd.*, **685**, 690-698(2016).
9. Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Zaccaria, R. P. and Capiglia, C., "Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **257**, 421-443(2014).
 10. Son, Y., Son, Y., Choi, M., Ko, M., Chae, S., Park, N. and Cho, J., "Hollow Silicon Nanostructures via the Kirkendall Effect," *Nano Letters*, **15**(10), 6914-6918(2015).
 11. Wang, Q., Chen, S., Shi, F., Chen, K., Nie, Y., Wang, Y., Wu, R., Li, J., Zhang, Y., Ding, W., Li, Y., Li, L. and Wei, Z., "Structural Evolution of Solid Pt Nanoparticles to a Hollow PtFe Alloy with a Pt-Skin Surface via Space-Confined Pyrolysis and the Nanoscale Kirkendall Effect," *Advanced Materials*, **28**(48), 10673-10678 (2016).
 12. Park, G. D., Cho, J. S. and Kang, Y. C., "Sodium-Ion Storage Properties of Nickel Sulfide Hollow Nanospheres/Reduced Graphene Oxide Composite Powders Prepared by a Spray Drying Process and the Nanoscale Kirkendall Effect," *Nanoscale*, **7**(40), 16781-16788(2015).
 13. Cho, J. S., Hong, Y. J. and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Bubble-Nanorod-Structured Fe₂O₃-Carbon Nanofibers as Advanced Anode Material for Li-Ion Batteries," *ACS nano*, **9**(4), 4026-4035 (2015).
 14. Li, L., Li, Z., Fu, W., Li, F., Wang, J. and Wang, W., " α -Fe₂O₃@C Nanorings as Anode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **647**, 105-109(2015).
 15. Shapi, M. and Hesso, A., "Thermal Decomposition of Polystyrene: Volatile Compounds from Large-Scale Pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **18**(2), 143-161(1990).
 16. Liu, Y., Liu, Q., Gu, J., Kang, D., Zhou, F., Zhang, W., Wu, Y. and Zhang, D., "Highly Porous Graphitic Materials Prepared by Catalytic Graphitization," *Carbon*, **64**, 132-140(2013).
 17. Öya, A. and Marsh, H., "Phenomena of Catalytic Graphitization," *J. Mater. Sci.*, **17**(2), 309-322(1982).
 18. Jeong, S. Y., Park, S.-K., Kang, Y. C. and Cho, J. S., "One-Dimensional Nanostructure Comprising MoSe₂ Nanosheets and Carbon with Uniformly Defined Nanovoids as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries," *Chem. Eng. J.*, **351**, 559-568 (2018).
 19. Olmos, D., Martin, E. and Gonzalez-Benito, J., "New Molecular-Scale Information on Polystyrene Dynamics in PS and PS-BaTiO₃ Composites from FTIR Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(44), 24339-24349(2014).
 20. Cho, J. S., Kang, Y. C., "Nanofibers Comprising Yolk-Shell Sn@Void@SnO/SnO₂ and Hollow SnO/SnO₂ and SnO₂ Nanospheres via the Kirkendall Diffusion Effect and Their Electrochemical Properties," *Small*, **11**(36), 4673-4681(2015).
 21. El Mel, A.-A., Nakamura, R. and Bittencourt, C., "The Kirkendall Effect and Nanoscience: Hollow Nanospheres and Nanotubes," *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**, 1348(2015).
 22. Cho, J. S. and Kang, Y. C., "All-in-One Beaker Method for Large-Scale Production of Metal Oxide Hollow Nanospheres Using Nanoscale Kirkendall Diffusion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(6), 3800-3809(2016).
 23. Zhang, X., Liu, H., Petnikota, S., Ramakrishna, S. and Fan, H. J., "Electrospun Fe₂O₃-Carbon Composite Nanofibers as Durable Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **2**(28), 10835-10841(2014).
 24. Cho, J. S., Park, J.-S., Jeon, K. M. and Kang, Y. C., "1-D Nanostructure Comprising Porous Fe₂O₃/Se Composite Nanorods with Numerous Nanovoids, and Their Electrochemical Properties for Use in Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **5**(21), 10632-10639(2017).
 25. Zhang, G., Wu, H. B., Hoster, H. E. and Lou, X. W. D., "Strongly Coupled Carbon Nanofiber-Metal Oxide Coaxial Nanocables with Enhanced Lithium Storage Properties," *Energy Environ. Sci.*, **7**(1), 302-305(2014).