

## 계층적 다공구조를 갖는 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나노섬유의 리튬 이차전지 음극소재 적용

조민수 · 조중상<sup>†</sup>

충북대학교 공업화학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2018년 12월 31일 접수, 2019년 2월 8일 수정본 접수, 2019년 2월 13일 채택)

## Application of Hierarchically Porous $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanofibers for Anode Materials of Lithium-ion Batteries

Min Su Jo and Jung Sang Cho<sup>†</sup>

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University,  
1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea  
(Received 31 December 2018; Received in revised form 8 February 2019; accepted 13 February 2019)

### 요 약

본 연구는 메조-, 마크로- 기공이 상호 연결된 계층적 다공구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유를 전기방사 및 후 열처리 과정을 통해 합성하였다. 구조체 내 마크로 기공은  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{polyacrylonitrile}$  연속상을 포함하는 섬유 내 분산상으로 존재하는 polystyrene을 열처리 과정 중 선택적으로 분해함으로써 생성시켰다. 또한, 전기방사 공정 동안 침투된 수분의 기화로 형성된 메조 기공은 마크로 기공과 상호연결되어 최종 계층적 다공구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유를 형성했다. 계층적 다공구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유의 초기 방전용량과 Coulombic 효율은  $1.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류밀도에서  $1190 \text{ mA h g}^{-1}$ , 79.2%였으며, 1000 사이클 후의 방전 용량은  $792 \text{ mA h g}^{-1}$ 였다. 계층적 다공구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유는 높은 구조적 안정성과 형태학적 이점으로 인해 우수한 리튬 이온 저장 성능을 나타냈다.

**Abstract** – Hierarchically porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers with meso- and macro- pores are designed and synthesized by electrospinning and subsequent heat-treatment. The macro pores are generated by selectively decomposition of polystyrene as a dispersed phase in the as-spun fibers containing  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{polyacrylonitrile}$  continuous phases during heat-treatment. Additionally, meso-pores formed by evaporation of infiltrated water vapor during electrospinning process interconnected the macro-pores and results in the formation of hierarchically porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers. The initial discharge capacity and Coulombic efficiency of the hierarchically porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers at a current density of  $1.0 \text{ A g}^{-1}$  are  $1190 \text{ mA h g}^{-1}$  and 79.2%. Additionally, the discharge capacity of the nanofibers is  $792 \text{ mA h g}^{-1}$  after 1,000 cycles. The high structural stability and morphological benefits of the hierarchically porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers resulted in superior lithium ion storage performance.

**Key words:** Porous structure, Iron oxide, Electrospinning, Anodes, Lithium ion batteries

### 1. 서 론

최근 화석연료의 고갈 및 에너지 수요가 점차 증가함에 따라 고용량, 고출력, 및 긴 수명 특성을 갖는 에너지 저장재료로서 리튬 이차전지가 주목받고 있다. 리튬 이차전지는 소형 전자기기뿐만 아니라 최근 전기차 및 energy storage system (ESS) 등 중대형 전지로 적용을 위한 연구가 활발히 진행됨에 따라 이를 충족시키기 위

한 새로운 전극재료가 요구되고 있다[1-3]. 흑연은 저렴한 가격 및 안정적인 수명특성 때문에 상용의 리튬 이차전지의 음극재료로 사용되고있지만 낮은 이론용량( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ )은 고용량 및 고출 특성을 요구하는 중대형 전지로의 적용에 한계가 있다[4-6]. Conversion 또는 합금 반응을 통해 리튬이온의 저장이 가능한 전이금속산화물 중,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는  $1005 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 높은 이론용량, 저비용, 친환경적인 특징을 갖기 때문에 상용 흑연의 대체가능 재료로서 연구되고 있다. 그러나 낮은 전기전도도 및 충,방전 과정 중 큰 부피 변화는 전지의 낮은 가역 용량 및 전지 수명의 단축을 야기한다[7,8]. 따라서 이를 개선하기 위해 다양한 나노 구조체 (나노튜브, 다공성구조, 오크셀 구조 등)가 적용되었다. Sun 등은 저온 수열합성과 후 열처리 과정을 통해 다공성  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노튜브를 합성하여 리튬 이차전지의 음극활물

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscho@cbnu.ac.kr

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.

질로 적용한 결과 100 mA g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 50 사이클 후 951.6 mAh g<sup>-1</sup>의 용량을 나타냈다[9]. Cho 등은 철 기반의 금속 유기 골격체 템플릿을 이용하여 스핀들 모양의 다공성  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성하여 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과 200 mA g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 50 사이클 후 911 mAh g<sup>-1</sup>의 용량을 보고하였다[10]. Kang 등은 one-pot 분무열분해 공정을 이용하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 오크셀 분말을 합성하여 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 결과 300 mA g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 80 사이클 후 848 mAh g<sup>-1</sup>의 가역용량을 보여주었다[11].

1차원의 섬유구조는 이차전지 음극활물질로의 적용 시 큰 비표면적으로 인한 반응사이트의 증가 및 섬유의 길이방향으로의 효율적인 전자의 이동이 가능하다[12,13]. 또한 중공 및 다공성 구조를 음극활물질로 적용 시, 구조체 내부로 전해질의 침투를 용이하게 함으로써 리튬이온의 효과적인 확산을 가능하게 한다. 뿐만 아니라, 내부의 빈공간은 충,방전 시 활물질의 부피변화로부터 기인한 내부 응력의 효과적인 수용이 가능하기 때문에 전지 수명 특성의 개선이 가능하다[14,15].

전기방사공정은 1차원 나노 구조체를 저비용으로 쉽게 제조할 수 있기 때문에 다양한 조성의 복합나노구조체의 합성, 이차전지 음극 소재로 연구되었으며 중공 및 다공성 구조를 갖는 섬유구조체에 대한 다양한 방법들 (동축전기방사, 블렌드법, 에멀전법, 주형법 등)이 보고되었다[16,17]. 이 중 블렌드법은 두가지 이상의 중합체 용액을 사용하여 단일 노즐로 전기방사함으로써, 비교적 쉽게 중공 섬유의 제조가 가능하다.

본 연구에서는 블렌드법을 전기방사공정에 적용 후 열처리 공정을 통하여 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유를 합성했다. 전기방사공정 중 polyacrylonitrile (PAN)과 금속염이 결합하여 연속상, 그리고 polystyrene (PS)는 분산상으로 서로 상 분리된 후 열처리 과정 중 PS의 선택적 제거를 통해 마크로 기공의 형성이 가능했다. 또한, 전기방사 과정 중 상대습도의 조절을 통해 섬유에 수분을 침투 후 제거시킴으로써 메조 기공의 생성이 가능했다. 본 연구에서 제시한 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 치밀한 구조체와 비교하여 충, 방전 과정 중 리튬이온의 구조체 내부로의 확산 거리 및 전자의 이동거리를 단축시킬 수 있으며 동시에 구조체 내부로 전해질의 침투를 용이하게 함으로써 리튬이온의 효과적인 확산을 가능하게 할 수 있다. 또한 계층적 다공 구조는 충, 방전 시 활물질의 부피변화로부터 기인한 내부응력의 효과적인 수용이 가능하기 때문에 전지 수명을 향상시킬 것으로 기대한다. 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 형태 및 상 분석을 통해 구조체의 합성기전을 규명했으며 리튬 이차전지의 음극소재로서 특성을 평가했다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유 합성

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 60%의 상대습도 하에서 블렌드 전기방사 공정과 후 열처리 과정을 통해 합성했다. 전기방사를 위한 용액은 40 mL의 N,N-dimethylformamide (DMF, SAMCHUN CHEMICAL, 99.5%)에 2 g의 polyacrylonitrile (PAN, SIGMA-ALDRICH, Mw=150,000), 3 g의 polystyrene (PS, SIGMA-ALDRICH, Mw=192,000), 2 g의 iron(III) acetylacetonate (Fe(acac)<sub>3</sub>, STREM CHEMICALS, 99%)를 첨가하여 하루동안 교반하여 준비한다. 방사용액은 21-gauge stainless steel 노즐을 통해 전기방사를

진행했다. 이 때, 유량은 1 mL h<sup>-1</sup>, 노즐과 drum 수집부의 거리 15 cm, drum의 회전속도 180 rpm, 20 kV의 전압을 인가했다. 방사된 섬유는 100 °C에서 2시간 안정화 후 공기 분위기에서 400 °C, 3시간, 5 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 열처리하여 최종 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유를 합성했다.

### 2-2. 분석방법

제조된 나노구조체의 형상은 주사전자현미경(SEM, ULTRA PLUS, ZEISS) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2100F)으로 관찰하였다. 상분석을 위해 X-선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)분석을 진행하였다. 구조체의 비 표면적 및 기공 분포는 N<sub>2</sub>가스를 흡착제로 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식과 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식을 통해 분석했다. 열중량분석(TGA, Thermal gravimetric analysis, TA Instruments, SDT 2960)은 대기중에서 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 600 °C까지 승온하여 무게 변화를 분석하였다.

### 2-3. 전기화학적 특성 분석

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 리튬이온 저장 성능은 2032-코인셀로 조립하여 평가했다. 전극 제조를 위해서 활물질, 탄소(Super-P), 바인더(sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 각각 7:2:1의 중량비로 증류수에 혼합하여 슬러리로 준비한 후 구리 호일에 코팅, 건조하여 전극을 제조했다. Li 금속과 microporous polypropylene 필름은 각각 상대전극 및 분리막으로 사용했다. 유기 전해질은 fluoroethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v) 용매에 1 M의 LiPF<sub>6</sub> 염을 첨가하여 준비했다. 셀의 충·방전 과정은 0.001-3.0 V의 전압범위에서 진행하였으며, 다양한 전류밀도에서 율속 특성을 평가하였다. 임피던스 시험은 100 KHz-0.01 Hz의 범위에서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 60%의 높은 상대습도 조건 하에서 전기방사공정과 후 열처리 과정을 통해 합성했다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노구조체의 자세한 합성 기전은 각 공정 단계 별 구조체의 형태 및 상 분석의 추적을 토대로 규명하였다. Fig. 1a,b는 전기방사 후 섬유의 FE-SEM결과이다. 480 nm의 평균 직경을 갖는 균일한 섬유를 확인했으며 단면사진의 경우 섬유의 파단 시, PAN과 PS 고분자가 연신된 모습이 확인되었다. 특히, 섬유 표면 사진의 관찰을 통해 표면에 작은 기공들이 관찰되었는데 이는 60%의 높은 상대습도 조건 하에서 구조체로 침투된 수분이 전기방사 공정 후 기화되면서 생성된 기공이다. 즉, 전기방사 공정 중 방사용액 내 DMF (0.34 kPa at 20 °C)는 비교적 낮은 증기압을 갖기 때문에 jet의 고형화 속도를 저해한다. 따라서, jet 주변에 분포하는 다량의 수분 (2.34 kPa at 20 °C)은 극성 용매인 DMF에 쉽게 분산되어 jet의 내부로 침투가 가능하다[18]. jet에 침투된 수분은 구조체 내에 고르게 분산되며 방사 후 및 안정화(100 °C) 단계를 거치면서 기화, 제거됨으로써 구조체 내 수 많은 메조기공을 생성하였다. 방사된 섬유의 XRD 분석 결과(Fig. 1d), 17° 부근에서 피크를 나타냈으며, 이는 연속상에 존재하는 PAN의 특징적인 피크이다[19].

방사된 섬유의 600 °C까지 중량 손실에 대한 TGA 곡선을 Fig. 2에

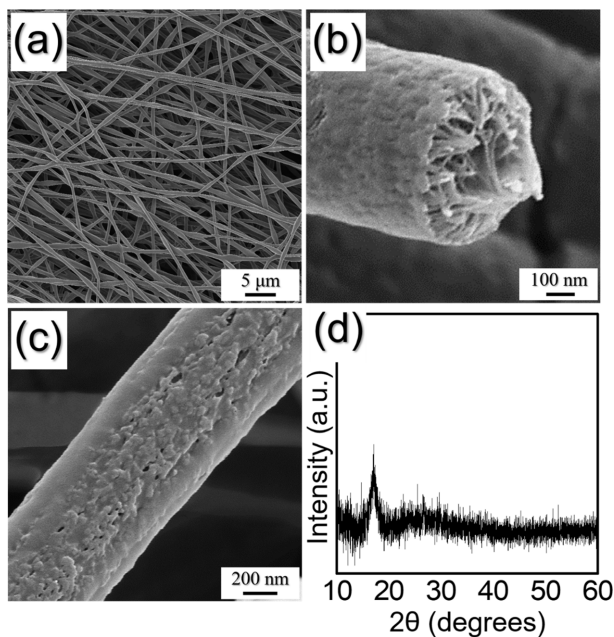


Fig. 1. (a,b,c) FE-SEM images and (d) XRD pattern of the as-spun nanofibers after stabilization at 100 °C.

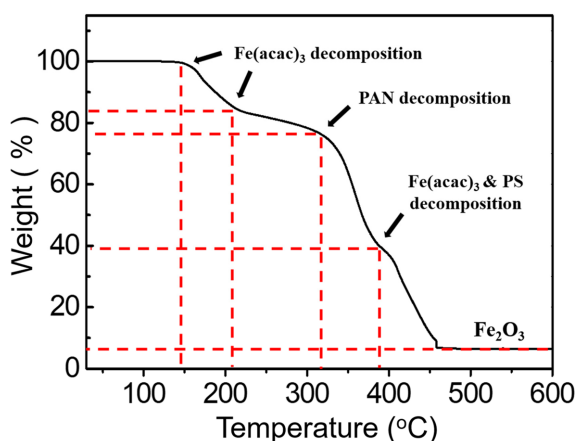


Fig. 2. TGA curve of the as-spun nanofibers after stabilization.

나타냈다. 구조체 내의  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 은 acetylacetonate group이 3단계로 분해되며 초기 150 °C, 230 °C, 그리고 390 °C 부근에서 관찰되었다[20]. 310 °C 부근에서 PAN의 탄화에 의해 38 wt%의 중량 손실이 발생하였으며 390 °C 부근에서  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 의 분해와 함께 PS의 분해 및 PAN의 열분해로부터 기인한 탄소가  $\text{CO}_2$ 로 제거되면서 32 wt%의 중량 손실이 관찰되었다[21]. 열 중량 분석을 통해 열처리 과정 중, 연속상인 PAN과  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 이 분해됨과 PS 분산상이 제거됨으로써 섬유 내 다중 채널을 형성 후 탄소가 완전히 제거된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유가 합성되었음을 확인할 수 있다.

안정화 후 섬유를 400 °C에서 3시간 열처리한 후의 시편의 형태를 FE-SEM을 통해 관찰하였다(Fig. 3a). 안정화 후 생성된 수 나노 크기의 메조기공이 여전히 관찰되었으며, 특히, 열처리 후, 50~100 nm의 마크로채널이 구조체 내부의 섬유 길이 방향으로 새로 생성된 것을 확인하였다. 방사용액 제조 시, 첨가된 PAN과 PS는 DMF용매에 대해 각각  $12.5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ 와  $9.1 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ 로 서로 다른 용해도를 갖는다[22]. 따라서, PAN과 PS는 상 분리 되어 각각 PAN과 Fe염은

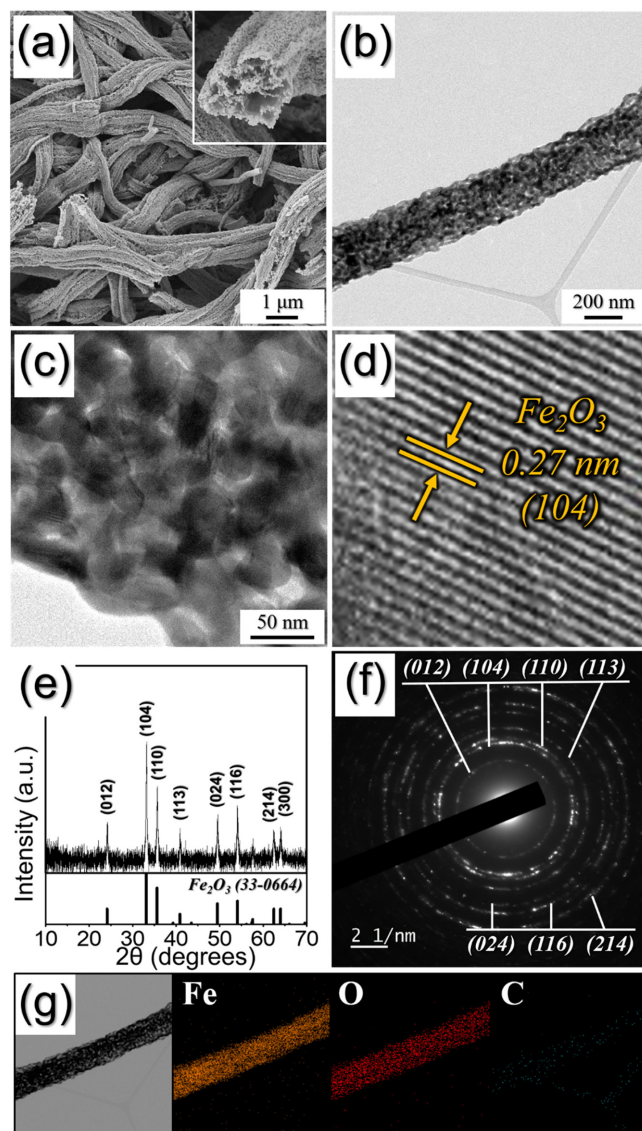


Fig. 3. Morphologies, XRD pattern, SAED pattern, and elemental mapping images of the hierarchically porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanofibers: (a) FE-SEM image, (b,c,d) HR-TEM image, (e) XRD pattern, (f) SAED pattern, and (g) elemental mapping images.

연속상을, PS는 분산상으로 존재한다. 전기방사 시, jet이 형성되면서 연신되는 과정에서 PS는 섬유의 길이 방향을 따라 신장되어 연속상(PAN/Fe염) 내에 채널로 존재한다. 이 때, PS의 제거에 의해 형성된 다중 채널은 침투된 수분의 제거에 의해 생성된 메조기공과 상호 연결됨으로써 이차전지 음극활물질로 적용 시 구조체 내부로 전해질의 침투를 효과적으로 할 수 있다. Fig. 3b, c의 TEM사진을 통해 구조체 내 생성된 10~30 nm의 메조기공이 관찰되었다. 또한, 연속상(PAN/Fe염) 중 PAN역시 열분해 되며 Fe염이  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 산화된다. 열처리 후의 섬유의 상 분석 결과(Fig. 3e) 순수한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  상이 관찰되었으며, (104) 면에서 Scherrer equation을 통해 구한 결정립의 크기는 35 nm로 계산되었다. PAN과 PS의 상분리, 수분의 침투, 및 열처리를 통한 일련의 과정을 통해 계층적 다공 구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유가 성공적으로 합성되었다. Fe염의 산화에 의해 생성된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 Fig. 3d의 고분해능 TEM 사진을 통해 0.27 nm 격자 간격을 갖는 (104) 면의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 추가 검증할 수 있었으며 SAED

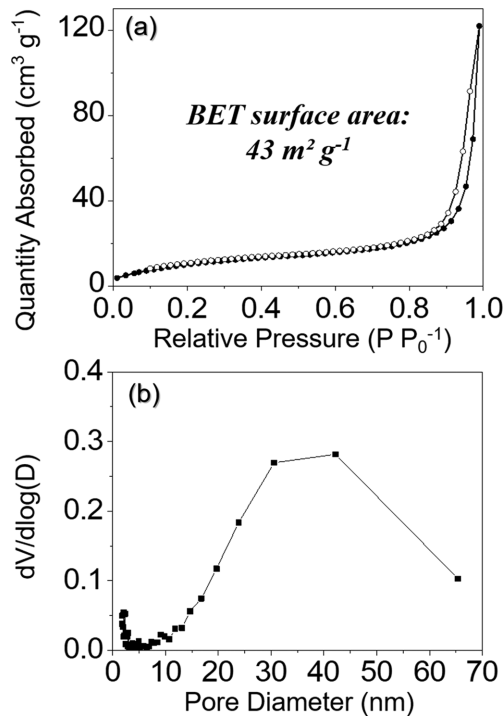


Fig. 4. (a) N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms and (b) BJH desorption pore-size distribution of the hierarchically porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers.

패턴(Fig. 3f)의 분석을 통해서도 추가 확인 가능했다. Fig. 3g에서 시편의 원소 맵핑 결과, 열처리 과정 중 PAN과 PS는 열분해되어 완벽히 제거되었으며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>결정으로만 구성된 계층적 다공 구조 섬유를 확인할 수 있다.

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 N<sub>2</sub> 가스의 흡착·탈착 등온선과 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 기공 크기분포를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4a의 흡, 탈착 등온선을 통해 메조 기공에 해당하는 IV형 H3 loop가 관찰되었으며 43 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>의 큰 비표면적을 확인했다. 또한, Fig. 4b의 BJH 기공 분포 곡선 결과, 전기 방사 과정 중 수분의 침투 및 제거에 의해 생성된 10~30 nm의 메조기공 및 PS의 상분리 및 선택적 제거에 의해 생성된 50 nm 크기 이상의 매크로 기공 분포를 확인했다.

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유를 리튬 이차전지 음극 활물질로 적용하여 얻어진 리튬이온 저장 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 이를 위해 음극활물질을 코인 셀로 구성 후 0.001~3.0 V의 전압범위에서 1.0 A g<sup>-1</sup>의 높은 전류 밀도로 충·방전 테스트를 진행하였다. Fig. 5a의 초기 충·방전 곡선에서 첫 방전 시 평탄 전위구간은 1.6 V, 1.1 V, 및 0.8 V에서 각각 관찰되었다[21,23,24]. 처음, 1.6 V에서 관찰된 평탄 전위 구간은 리튬 이온이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>구조로의 삽입과 Fe<sup>3+</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 환원되는 반응에 의해 나타난다. 두번째 1.1 V의 평탄 전위 구간에서, 생성된 hexagonal Li<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 cubic 구조의 Li<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 결정 구조가 변화한 결과이며 마지막, 0.8 V의 평탄 전위 구간은 Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>0</sup>로의 환원 반응과 Li<sub>2</sub>O의 생성으로부터 기인한다. 첫 충전 과정 중 평탄 전위 구간은 1.7 V에서 관찰되었으며 이는 Fe<sup>0</sup>의 Fe<sup>2+</sup> 그리고 Fe<sup>3+</sup>로의 산화 반응에 기인한다[21,23,24]. 첫 방전과 충전 용량은 각각 1190, 942 mA h g<sup>-1</sup>이었으며, 이에 해당하는 coulombic efficiency는 79.2% 이었다.

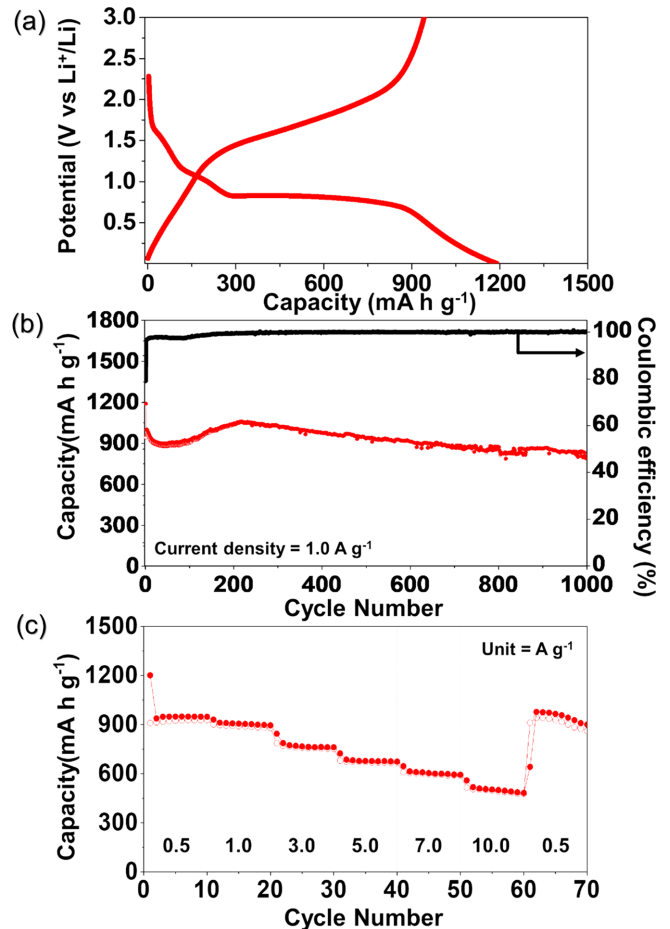


Fig. 5. Electrochemical performance of the hierarchically porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers: (a) discharge-charge curves, (b) cycling performance at a current density of 1.0 A g<sup>-1</sup>, and (c) rate performances at different current densities.

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 1.0 A g<sup>-1</sup>의 높은 전류밀도에서의 사이클 성능을 Fig. 5b에 나타내었다. 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 충방전 초기 30사이클 동안 구조체의 초기 분해 및 안정화에 의해 소폭 감소 후 70 사이클 이후 점차 용량이 증가하는 결과를 나타냈다. 이는 사이클 초기에 전해질이 분해되어 활 물질 표면에 형성된 polymeric gel-like film이 충, 방전 과정 중 낮은 전위에서 가역적으로 형성 및 분해되어 초기 구조체의 용량 증가에 기여했기 때문이다[25,26]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 1,000의 장주기 충, 방전 후에도 불구하고 792 mA h g<sup>-1</sup>의 높은 방전 용량을 유지했으며 이는 두번째 사이클에서의 방전 용량(997 mA h g<sup>-1</sup>) 대비, 79%의 용량 유지이다. 이는, 구조체 내 계층적 다공 구조가 충, 방전 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 부피 변화로부터 발생한 응력을 효과적으로 수용 및 감소시킴으로써 구조체의 안정성을 향상시킨 결과이다. 또한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 1000 사이클의 장주기 충방전 동안 99.9% 이상의 높은 Coulombic 효율을 유지했다. 이는 계층적 다공 구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유가 구조체 내 다양한 크기 분포의 기공을 포함함으로써 충, 방전 과정 중 구조체 내 전해질의 침투를 용이하게 하여 1차원 구조체로의 전자의 원활한 수송을 가능하게 했기 때문이다. 또한, 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 전기화학 성능을 다양한 형태의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 활용한 기존 결과와 비교하여 Table 1에 나타냈다.

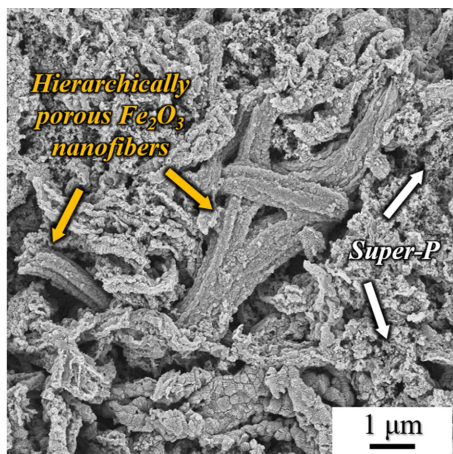
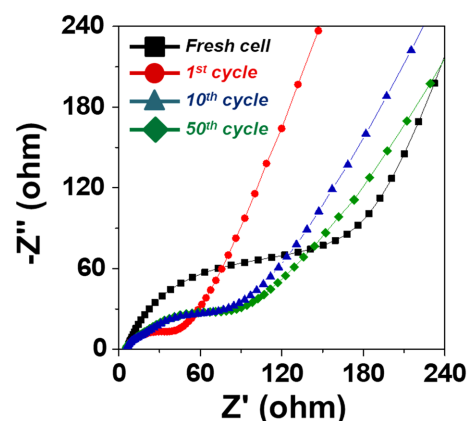


**Table 1. Electrochemical properties of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials with various morphologies as anode materials for LIBs**

| Materials                                                       | Voltage range (V) | Current Rate            | Initial discharge capacity [mA h g <sup>-1</sup> ] | Initial Coulombic efficiency [%] | Final discharge capacity [mA h g <sup>-1</sup> ] | Cycle number | Ref.         |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Hierarchically porous Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanofibers | 0.001-3           | 1000 mA g <sup>-1</sup> | 1190                                               | 79.2                             | 792                                              | 1000         | In this work |
| Micron-sized spherical aggregate composed of hollow nanospheres | 0.001-3.0         | 3000 mA g <sup>-1</sup> | 1267                                               | 77.0                             | 854                                              | 100          | (27)         |
| Hollow sphere                                                   | 0.05-3.0          | 200 mA g <sup>-1</sup>  | 1219                                               | 72.0                             | 710                                              | 100          | (28)         |
| Hollow nanoparticle                                             | 0.01-3.5          | 0.2 mA cm <sup>-2</sup> | 1186                                               | 76.0                             | 700                                              | 60           | (29)         |
| Hierarchical hollow sphere                                      | 0.01-3.0          | 500 mA g <sup>-1</sup>  | 1255                                               | 67.0                             | 815                                              | 200          | (30)         |
| Microbox with Hierarchical Shell                                | 0.01-3.0          | 200 mA g <sup>-1</sup>  | 1180                                               | 71.0                             | 945                                              | 30           | (31)         |
| Hollow nanosphere                                               | 0.005-3.0         | 0.25 C                  | 1435                                               | 69.5                             | 690                                              | 50           | (32)         |
| Hollow sphere with carbon coating                               | 0.01-3.0          | 0.3 C                   | 1290                                               | 69.0                             | 723                                              | 140          | (33)         |
| Yolk-shell                                                      | 0.01-3.0          | 300 mA g <sup>-1</sup>  | 1177                                               | 76.0                             | 848                                              | 80           | (11)         |
| Hollow microcube                                                | 0.01-3.0          | 100 mA g <sup>-1</sup>  | 1522                                               | 72.4                             | 457                                              | 100          | (34)         |
| Graphene-constructed hollow sphere                              | 0.01-3.0          | 100 mA g <sup>-1</sup>  | 1353                                               | 82.1                             | 950                                              | 50           | (35)         |
| Hollow cubic                                                    | 0.005-3.0         | 0.1 C                   | 1603                                               | 60.5                             | 576                                              | 60           | (36)         |
| Multi-shelled hollow sphere                                     | 0.05-3.0          | 400 mA g <sup>-1</sup>  | 1360                                               | 72.0                             | 861                                              | 50           | (37)         |
| Porous multi-shelled hollow sphere                              | 0.01-3.0          | 100 mA g <sup>-1</sup>  | 1313                                               | 78.4                             | 869.9                                            | 300          | (38)         |

그 결과, 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 경우, 장주기의 충방전 동안 타 연구와 비교하여 우수한 사이클 성능을 나타낼 수 있다.

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 율속 특성을 확인하기 위해 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 A g<sup>-1</sup>의 다양한 전류 밀도에서의 용량 측정 결과를 Fig. 5c에 나타내었다. 그 결과, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 A g<sup>-1</sup>의 전류 밀도에서 각각 927, 880, 752, 666, 587, 478 mA h g<sup>-1</sup>의 최종 방전 용량을 나타냈으며 전류 밀도를 0.5 A g<sup>-1</sup>로 다시 복귀시켰을 때, 최종 방전 용량은 861 mA h g<sup>-1</sup>로 유지되었다. 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 충, 방전 과정 중 리튬이온의 구조체 내부로의 확산 거리 및 전자의 이동거리를 단축시킬 수 있으며 동시에 구조체 내부로 전해질의 침투를 용이하게 함으로써 리튬이온의 효과적인 확산이 가능했기 때문에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 향상된 율속 특성을 확인할 수 있었다. 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 향상된 안정성을 확인하기 위해 100 사이클 충, 방전 후 시편의 형태를 FE-SEM을 통해 관찰하였다 (Fig. 6). 그 결과, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 부피 변화에 의한 응력 발생을 효과적으로 감소 및 수용하여 100 사이클의 충, 방전 후

**Fig. 6. FE-SEM image of the hierarchically porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers after 100 cycles.****Fig. 7. Nyquist impedance plots of the hierarchically porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers before and after cycling.**

에도 여전히 나노섬유의 형태를 유지하였다.

계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 임피던스 측정 결과는 Fig. 7에 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 사이클 전에 232 Ω의 저항 값을 나타냈으며, 첫 번째 사이클 후에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 미세한 나노 결정으로 전환되어 저항 값이 48 Ω로 감소하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유는 일부 구조파괴로 인해 10 사이클 동안 105 Ω로 저항이 증가하였지만, 이후 50 사이클동안 비슷한 저항 값을 유지하였다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 구조 안정성 및 구조체 내 메조 기공과 마크로 기공이 상호 연결된 1차원 다공구조로 인해 전해질이 쉽게 침투하여 Li 이온 및 전자의 이동이 용이 했기 때문이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 전기방사공정 중 PAN과 PS의 상분리, 수분의 침투 및 후 열처리 공정을 통해 계층적 다공구조를 갖는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유를 합성, 구조체의 합성기전을 규명했으며 리튬 이차전지의 음극소재로 적용하여 리튬이온 저장 특성을 평가했다. 분산상으로 상 분리된 PS는 열처리 과정 중 섬유 내 마크로 채널을 형성했으며 전기

방사 공정 중 jet으로의 수증기 침투 및 제거는 메조기공을 생성하여 마크로 기공과 상호 연결되었다. 계층적 다공구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노섬유를 리튬 이차전지의 음극소재로 적용한 결과,  $1.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 높은 전류밀도에서 1000 사이클 동안  $792 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 높은 가역 용량을 유지했다. 메조 기공과 마크로 기공이 상호 연결된 1차원 구조는 충, 방전 중 전해질이 구조체 내부로의 침투를 용이하게 함으로써 Li 이온 및 전자의 이동을 쉽게 하였으며  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  큰 부피 변화에 의해 생성된 응력을 효과적으로 감소 및 수용함으로써 우수한 수명 특성을 얻을 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 2018년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A4A1024691, NRF-2017M1A2A2087577, NRF-2018R1D1A3B07042514).

## Reference

1. Alias, N. and Mohamad, A. A., "Advances of Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Battery: A Review," *J. Power Sources*, **274**, 237-251(2015).
2. Zhao, Y., Li, X., Yan, B., Li, D., Lawes, S. and Sun, X., "Significant Impact of 2D Graphene Nanosheets on Large Volume Change Tin-Based Anodes in Lithium-Ion Batteries: A Review," *J. Power Sources*, **274**, 869-884(2015).
3. Zhao, Y., Wang, L. P., Sougrati, M. T., Feng, Z., Leconte, Y., Fisher, A., Srinivasan, M. and Xu, Z., "A Review on Design Strategies for Carbon Based Metal Oxides and Sulfides Nanocomposites for High Performance Li and Na Ion Battery Anodes," *Adv. Energy Mater.*, **7**(9), 1601424(2017).
4. Du, M., Xu, C., Sun, J. and Gao, L., "One Step Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Nitrogen-Doped Graphene Composite as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **80**, 302-307(2012).
5. Goriparti, S., Miele, E., Angelis, F. D., Fabrizio, E. D., 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).
6. Kim, S.-O. and Manthiram, A., "A Facile, Low-Cost Synthesis of High-Performance Silicon-Based Composite Anodes with High Tap Density for Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **3**(5), 2399-2406(2015).
7. Cho, J. S., Hong, Y. J. and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Bubble-Nanorod-Structured  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Carbon Nanofibers as Advanced Anode Material for Li-Ion Batteries," *ACS Nano*, **9**(4), 4026-4035(2015).
8. Zou, Y., Kan, J. and Wang, Y., " $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Graphene Rice-on-Sheet Nanocomposite for High and Fast Lithium Ion Storage," *J. Phys. Chem. C*, **115**(42), 20747-20753(2011).
9. Sun, M., Sun, M., Yang, H., Song, W., Nie, Y. and Sun, S., "Porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanotubes as Advanced Anode for High Performance Lithium Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **43**(1), 363-367(2017).
10. Xu, X., Cao, R., Jeong, S. and Cho, J., "Spindle-like Mesoporous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries," *Nano Lett.*, **12**(9), 4988-4991(2012).
11. Son, M. Y., Hong, Y. J., Lee, J.-K. and Kang, Y. C., "One-Pot Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Yolk-Shell Particles with Two, Three, and Four Shells for Application as an Anode Material in Lithium-Ion Batteries," *Nanoscale*, **5**(23), 11592-11597(2013).
12. Cho, J. S., Lee, J.-K. and Kang, Y. C., "Graphitic Carbon-Coated  $\text{FeSe}_2$  Hollow Nanosphere-Decorated Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanofibers as an Efficient Anode Material for Sodium Ion Batteries," *Sci. Rep.*, **6**, 23699(2016).
13. Xie, J. L., Guo, C. X. and Li, C. M., "Construction of One-Dimensional Nanostructures on Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage," *Energy Environ. Sci.*, **7**(8), 2559-2579(2014).
14. Cho, J. S., Park, J.-S., Jeon, K. M. and Kang, Y. C., "1-D Nanostructure Comprising Porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /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).
15. Wang, Z., Zhou, L. and Lou, X. W., "Metal Oxide Hollow Nanostructures for Lithium Ion Batteries," *Adv. Mater.*, **24**(14), 1903-1911(2012).
16. Li, L., Peng, S., Lee, J. K. Y., Ji, D., Srinivasan, M. and Ramakrishna, S., "Electrospun Hollow Nanofibers for Advanced Secondary Batteries," *Nano Energy*, **39**, 111-139(2017).
17. Nikmaram, N., Roohinejad, S., Hashemi, S., Koubaa, M., Barba, F. J., Abbaspourrad, A. and Greiner, R., "Emulsion-Based Systems for Fabrication of Electrospun Nanofibers: Food, Pharmaceutical and Biomedical Applications," *RSC Adv.*, **7**(46), 28951-28964(2017).
18. Lu, P. and Xia, Y., "Maneuvering the Internal Porosity and Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Yarns by Controlling the Solvent and Relative Humidity," *Langmuir*, **29**(23), 7070-7078(2013).
19. Furushima, Y., Nakada, M., Takahashi, H. and Ishikiriya, K., "Study of Melting and Crystallization Behavior of Polyacrylonitrile Using Ultrafast Differential Scanning Calorimetry," *Polymer*, **55**(13), 3075-3081(2014).
20. Pal, B. and Sharon, M., "Preparation of Iron Oxide Thin Film by Metal Organic Deposition from Fe(III)-Acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties," *Thin Solid Films*, **379**(1-2), 83-88(2000).
21. 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).
22. Jo, E., Yeo, J.-G., Kim, D. K., Oh, J. S. and Hong, C.-K., "Preparation of Well Controlled Porous Carbon Nanofiber Materials by Varying the Compatibility of Polymer Blends," *Polym. Int.*, **63**(8), 1471-1477(2014).
23. Liu, J., Li, Y., Fan, H., Zhu, Z., Jiang, J., Ding, R., Hu, Y. and Huang, X., "Iron Oxide-Based Nanotube Arrays Derived from Sacrificial Template-Accelerated Hydrolysis: Large-Area Design and Reversible Lithium Storage," *Chem. Mater.*, **22**(1), 212-217(2009).
24. Zhao, Y., Li, J., Ding, Y. and Guan, L., "Single-Walled Carbon Nanohorns Coated with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a Superior Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Chem. Commun.*, **47**(26), 7416-7418(2011).
25. Cho, J. S., Park, J.-S. and Kang, Y. C., "Porous FeS Nanofibers with Numerous Nanovoids Obtained by Kirkendall Diffusion

- Effect for Use as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries," *Nano Res.*, **10**(3), 897-907(2017).
26. Su, L., Zhong, Y. and Zhou, Z., "Role of Transition Metal Nanoparticles in the Extra Lithium Storage Capacity of Transition Metal Oxides: A Case Study of Hierarchical Core-Shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  and  $\text{Fe}/\text{C}$  Microspheres," *J. Mater. Chem. A*, **1**(47), 15158-15166(2013).
  27. Cho, J. S., Hong, Y. J., Lee, J.-H. and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Micron-Sized Spherical Aggregates Composed of Hollow  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanospheres for Use in Lithium-ion Batteries," *Nanoscale*, **7**(18), 8361-8367(2015).
  28. Wang, B., Chen, J. S., Wu, H. B., Wang, Z. and Lou, X. W., "Quasiemulsion-Templated Formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(43), 17146-17148(2011).
  29. Zhou, J., Song, H., Chen, X., Zhi, L., Yang, S., Huo, J. and Yang, W., "Carbon-Encapsulated Metal Oxide Hollow Nanoparticles and Metal Oxide Hollow Nanoparticles: a General Synthesis Strategy and its Application to Lithium-Ion Batteries," *Chem. Mater.*, **21**(13), 2935-2940(2009).
  30. Zhu, J., Yin, Z., Yang, D., Sun, T., Yu, H., Hoster, H. E., Hng, H. H., Zhang, H. and Yan, Q., "Hierarchical Hollow Spheres Composed of Ultrathin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanosheets for Lithium Storage and Photocatalytic Water Oxidation," *Energy Environ. Sci.*, **6**(3), 987-993(2013).
  31. Zhang, L., Wu, H. B., Madhavi, S., Hng, H. H. and Lou, X. W., "Formation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Microboxes with Hierarchical Shell Structures from Metal-Organic Frameworks and Their Lithium Storage Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(42), 17388-17391(2012).
  32. Sasidharan, M., Gunawardhana, N., Yoshio, M. and Nakashima, K., " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Hollow Nanospheres as High-Capacity Anode Materials for Rechargeable Li-Ion Batteries," *Ionics*, **19**(1), 25-31(2013).
  33. Du, Z., Zhang, S., Zhao, J., Wu, X. and Lin, R., "Synthesis and Characterization of Hollow  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Spheres with Carbon Coating for Li-Ion Battery," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**(5), 3602-3605(2013).
  34. Xiao, H., Xia, Y., Zhang, W., Huang, H., Gan, Y. and Tao, X., "Template-Free Synthesis of Hollow  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Microcubes for Advanced Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **1**(6), 2307-2312(2013).
  35. Chen, Y., Wang, J., Jiang, J., Zhou, M., Zhu, J. and Han, S., "Self-Assembled Graphene-Constructed Hollow  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Spheres with Controllable Size for High Lithium Storage," *RSC Adv.*, **5**(28), 21740-21744(2015).
  36. Wu, C., Zhuang, Q.-C., Tian, L.-L., Wu, Y.-X., Ju, Z.-C., Zhang, H., Zhang X.-X. and Chen, H.-B., "Synthesis and The Comparative Lithium Storage Properties of Hematite: Hollow Structures vs. Carbon Composites," *RSC Adv.*, **5**(27), 21405-21414(2015).
  37. Padashbarmchi, Z., Hamidian, A. H., Zhang, H., Zhou, L., Khorasani, N., Kazemzad, M. and Yu, C., "A Systematic Study on The Synthesis of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Multi-Shelled Hollow Spheres," *RSC Adv.*, **5**(14), 10304-10309(2015).
  38. Wu, Z.-G., Zhong, Y.-J., Li, J.-T., Guo, X.-D., Huang, L., Zhong, B.-H. and Sun, S.-G., "L-Histidine-Assisted Template-Free Hydrothermal Synthesis of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Porous Multi-Shelled Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Properties," *J. Mater. Chem. A*, **2**(31), 12361-12367(2014).