



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0155549
(43) 공개일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 25/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0051990

(22) 출원일자 2023년04월20일

심사청구일자 2023년04월20일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 101-1502

강봉

경기도 수원시 영통구 매영로415번길 46, 302호

(74) 대리인

위병갑

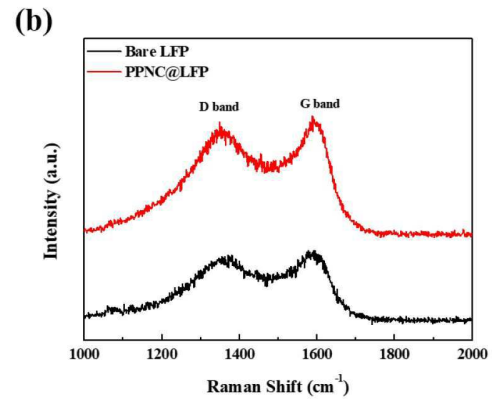
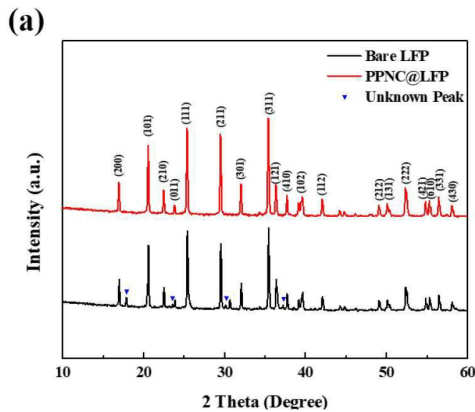
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기성폐기물 유래 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 감자 껍질을 탄화시켜 제조한 질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415183135
과제번호	P0017363
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원
연구과제명	기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율	10/100
과제수행기관명	한국화학소재기술연구조합
연구기간	2021.03.01 ~ 2026.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711176055
과제번호	2020K1A3A1A48114958
부처명	SECRET PROJECT
과제관리(전문)기관명	SECRET PROJECT
연구사업명	SECRET PROJECT
연구과제명	SECRET PROJECT
기 여 율	90/100
과제수행기관명	SECRET PROJECT
연구기간	2020.11.27 ~ 2023.11.26

명세서

청구범위

청구항 1

질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질소 도핑 탄소재는 유기성 폐기물로부터 유래된 것인, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질소 도핑 탄소재는 감자 껍질을 탄화시켜 제조한 것인, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 질소 도핑 탄소재는 1 내지 8 / 40 내지 75의 질소/탄소 비율을 갖는 것인, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 질소 도핑 탄소재는 피리디닉 질소 및 피롤릴 질소를 포함하는 것인, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 6

유기성 폐기물을 탄화시켜 질소 도핑 탄소를 얻는 단계(단계 1); 및

단계 1에서 얻은 질소 도핑 탄소로 LiFePO_4 (LFP)를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하는, 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기성 폐기물은 감자 껍질, 고구마 껍질, 감귤류 껍질, 마늘 껍질, 콩 껍질, 여주 껍질, 호두 껍질, 밤 껍질, 코코넛 껍질, 커피 껍질, 수박 껍질, 알로에 껍질, 참외 껍질, 포멜로 껍질, 술방울, 샤독 껍질, 아보카도 껍질, 아르간 껍질, 포도 껍질, 망고 껍질, 무 껍질, 당근 껍질, 양파 껍질 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 2에서 질소 도핑 탄소와 LiFePO_4 (LFP)를 고온에서 열처리하여 코팅하는 것인, 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지용 전극.

청구항 10

제9항의 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 감자 껍질을 탄화시켜 제조한 질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용

[0001]

양극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 고에너지 및 전력밀도의 이점을 갖는 리튬-이온 배터리 (LIBs)가 휴대용 전자제품, 신에너지 자동차 및 저장 장치에 널리 사용되고 있다. 현재, 활발히 연구되고 있는 캐소드 활물질은 층간 구조 ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$), 스피넬 구조 (LiMn_2O_4), 및 올리빈 구조 (LiFePO_4)가 있다. 이들 중에서, 올리빈-유형 LiFePO_4 (LFP)는 낮은 가격, 구조적 안정성, 환경 보호, 비독성 및 사이클 안정성과 같은 많은 장점을 가지고 있으며, 전원 배터리에 가장 먼저 선택되는 물질 중 하나이다. 그러나, LFP의 전자 및 이온 전도성은 이의 구조 때문에 한정적이다. 이는 강한 공유 결합인 P-O 결합에 의한 것으로, Li-이온의 이동을 제한한다. 그러므로, LFP의 실제 용량은 이론 용량보다 훨씬 더 낮으며, 용량 및 고율특성 성능을 제한한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 많은 연구자들이 도핑 및 코팅과 같은 구성 및 표면 개질을 연구하였다. 탄소 코팅은 LFP의 전기화학적 성능을 개선하기 위한 가장 광범위하고 효과적인 방법 중 하나이다. LFP의 전도성은 매우 낮으므로, 탄소의 높은 전도성이 이러한 결점을 보완할 수 있다. 게다가, 전해질 및 전극 사이의 직접 접촉을 방지하여 반응 내의 원하지 않는 공격을 예방할 수 있다. 탄소 코팅 외에도, 탄소 내 헤테로원자 도핑 또한 널리 사용되는데, 이는 B, S, F, 및 N과 같은 헤테로원자가 탄소에 도핑되어 전기화학적 특성을 개선시킬 수 있기 때문이다. 탄소 구조에 헤테로원자를 도핑하는 것은 결합을 만들어 리튬 이온 (Li-이온)의 저장이 쉬워지고 캐소드로 이동하는 것을 돕는다. 헤테로원자 중 N 원자가 추출하기가 쉬워 가장 널리 사용된다.

[0003] 견과류 껍질, 껍질, 조류 및 조개껍질과 같은 바이오매스는 탄소원으로서 각광받고 있으며 환경 오염을 줄이고 에너지로 전환될 수 있다. 일부 바이오매스에 존재하는 N 원자는 추가 도핑 과정이 필요 없어 합성 비용을 줄일 수 있다. 감자는 세계적인 식량 작물 중 하나로서 전세계에서 매년 376억톤이 생산되고 있으며, 이는 엄청난 양의 감자 폐기물 또한 생산됨을 의미한다. 따라서 폐기되는 감자 껍질이 에너지원으로 사용될 수 있다면, 유기성 폐기물의 재활용을 돕고 환경적 지속성을 향상시킬 수 있을 것이다. Osman 등의 문헌에 따르면, 탄화된 감자 껍질은 LIB에 긍정적인 영향을 주는 피리딘 질소 및 피롤릭 질소 두 가지의 질소-도핑 탄소 성분을 포함한다. (Osman et al., Environmental Science and Pollution Research 26, 37228-37241).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2508380호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명의 발명자들은 LFP를 질소 도핑 탄소 코팅하기 위해 값싸고 풍부한 감자 껍질 유기성 폐기물을 이용하여 간단하고 효과적인 고상법을 통해 물질을 합성하고, 이의 물리-화학 및 전기화학적 특성을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0006] 이에 따라, 본 발명은 질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질을 제공한다:

[0008] 또한, 본 발명은 유기성 폐기물을 탄화시켜 질소 도핑 탄소를 얻는 단계(단계 1); 및 단계 1에서 얻은 질소 도핑 탄소로 LiFePO_4 (LFP)를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하는, 양극활물질의 제조방법을 제공한다:

[0009] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지용 전극을 제공한다.

[0010] 아울러, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 저렴하고 구하기 쉬운 유기성 폐기물인 감자 껍질을 이용하여 용이하게 질소 도핑 탄소재를 얻을 수 있으며, 이를 LFP에 코팅함으로써 기존 LFP의 단점인 전자 및 이온 전도도와 리튬이온 확산 속도를 개선할 수 있다.

[0012] 또한, 기존의 탄소 코팅은 탄소를 여러 공정으로 처리했지만, 유기성 폐기물인 감자 껍질은 탄화 공정만 사용하였기에 기존 방법보다 쉽고 단순하여 공정비용 절감도 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 (a) XRD 패턴 및 (b) 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 (a) XPS 측량 프로파일; (b) PPNC@LFP에서 C 1s의 XPS 다중 프로파일; 및 (c) PPNC@LFP에서 N 1s의 XPS 다중 프로파일 및 피팅 곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 (a-b) 순수한 LFP, 및 (c-d) PPNC@LFP의 HR FE-SEM 이미지; 및 (e) 순수한 LFP 및 (f) PPNC@LFP의 FE-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 (a) PPNC@LFP의 FE-TEM 이미지 및 (b-f) Fe, P, O, C 및 N의 원소 분포의 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 (a-b) 순수한 LFP 및 PPNC@LFP에서의 정전류식 충전 및 방전 전위 프로파일; (c) 순수 LFP 및 PPNC@LFP의 1.0 C의 전류 속도에서 2.5-4.2 V의 전압 윈도우 사이에 규정 방전 용량을 나타낸 사이클링 성능 프로파일 및 이의 쿨롱 효율; 및 (d) 방전 용량비를 나타낸 것이다.

도 6은 순수한 LFP 및 PPNC@LFP를 1.0C에서 완전히 충전한 후 (a-b) Differential capacity curves; (c) EIS 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구 범위에 의해 정의될 뿐이다.

[0015] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 발명의 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0017] 본 발명은 질소 도핑 탄소재가 코팅된 LiFePO_4 (LFP)를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 상기 리튬이차전지용 양극활물질은 유기성 폐기물을 탄화시켜 질소 도핑 탄소를 얻는 단계(단계 1); 및 단계 1에서 얻은 질소 도핑 탄소로 LiFePO_4 (LFP)를 코팅하는 단계(단계 2)에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0019] 상기 질소 도핑 탄소재는 유기성 폐기물로부터 유래된 것일 수 있으며, 예를 들어, 유기성 폐기물을 탄화시켜 제조한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 유기성 폐기물은 고구마 껍질, 감귤류 껍질, 마늘 껍질, 콩 껍질, 여주 껍질, 호두 껍질, 밤 껍질, 코코넛 껍질, 커피 껍질, 수박 껍질, 알로에 껍질, 참외 껍질, 포멜로 껍질, 솔방울, 샤독 껍질, 아보카도 껍질, 아르간 껍질, 포도 껍질, 망고 껍질, 무 껍질, 당근 껍질, 양파 껍질, 감자 껍질 등일 수 있으며, 예를 들어 감자 껍질을 탄화시켜 질소 도핑 탄소재를 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0020] 상기 질소 도핑 탄소재는 1 내지 8 / 40 내지 75의 질소/탄소 비율을 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0021] 상기 질소 도핑 탄소재는 피리디닉 질소 및 피롤릴 질소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0022] 상기 단계 1에서 탄화는 약 200 내지 400℃의 온도에서 열처리하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0023] 상기 단계 2에서 코팅은 질소 도핑 탄소와 LiFePO_4 (LFP)를 고온에서, 예를 들어, 약 400 내지 800℃에서 열처리하여 실시될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0025] 또한 본 발명은 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지용 전극에 관한 것이다.
- [0027] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [0029] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.
- [0031] <실시예>
- [0032] 실시예 1.
- [0033] 질소-도핑 탄소-코팅 LFP (PPNC@LFP)의 제조
- [0034] 감자 껍질을 벗기고 감자 껍질을 증류수로 세척한 후 약 하루 동안 건조하였다. 건조된 감자 껍질을 혼합한 후, 질소 대기 하에서 3시간 동안 300 ℃에서 탄화 처리하였다. 3g의 LFP (STL) 및 0.5 중량%의 탄화된 감자껍질을 균일하게 혼합하고 질소 대기 하에서 3시간 600 ℃에서 합성 과정을 진행하였다. 결과적으로 합성된 샘플을 감자 껍질 유기성 폐기물-유래 질소-도핑 탄소-코팅 LFP (PPNC@LFP)로 명명하였다.
- [0036] 실시예 2.
- [0037] 전기화학적 측정
- [0038] 전극 합성에 사용된 물질은 LFP 활물질, Denka Black 및 Polyvinylidene fluoride (PVdF)으로 적정량의 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 함께 85:10:5의 비율로 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고 실온에서 밤새 건조하였다. 그런 다음 캐소드를 120 ℃에서 5시간 동안 컨택션 오븐에서 건조하고, 캐소드를 압착하여 코인 셀에서의 캐소드로서 14 mm 지름을 갖는 디스크로 천공하였다. 마지막으로, 천공된 캐소드를 120 ℃의 진공 오븐에서 5시간 동안 두었다. 제조된 캐소드의 전기화학적 성능을 2032-유형 코인 셀을 사용하여 평가하였다. 애노드는 리튬 호일이고, 전해질은 에틸렌 카보네이트 (EC) 및 디에틸 카보네이트 (DEC) (1:1 vol.%)에 용해된 1 M LiPF_6 염이고 멤브레인 분리막은 Celgard®2320이었다. 전기화학 성능 평가를 위한 코인 셀은 Ar 가스-충진 글로브 박스에서 조립하고 평가 전 밤새 노화시켰다. 제조된 셀의 전기화학적 성능은 battery cyclor (ETH cyclor, Korea)를 사용하여 평가하고, LFP의 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석은 electrochemical workstation (Iviumstat, Ivium Technologies)을 사용하여 실시하였다.
- [0040] 물질 특성화
- [0041] 앞서 제조된 물질의 결정 구조 및 상 순도를 10 ° 및 60 ° 사이 2 범위에서 X-ray diffraction (XRD, Rigaku Miniflex 600)을 사용하여 연구하였다. Raman Confocal Microscope (HR-Raman, Renishaw)을 사용하여 기능 특성을 분석하는데 라만 분광분석을 사용하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Multilab 2000, Thermo VG Scientific)을 사용하여 물질의 원소 조성을 분석하였다. 형태학 및 원소 분석, 및 원소 매핑은 각각 high-resolution field emission scanning electron microscopy (HR FE-SEM, MERLIN-LEO SUPRA 55, Carl Zeiss) 및 energy dispersive spectroscopy (EDS)가 장착된 field emission transmission electron microscopy (FE-TEM, JEM-2100 F; JEOL)을 사용하여 실시하였다.

[0043] 실시예 3

[0044] 물리적 및 화학적 특성화

[0045] 순수 LFP 및 PPNC@LFP의 XRD 패턴을 도 1(a)에 나타냈다. LFP (JCPDS 40-1499) (Ho et al., 2022)는 직교 동형 구조를 가지고 있으며 *Pnma* space group에 속한다 (Zhang, 2011). 순수한 LFP는 XRD 패턴 분석에서 관찰된 바와 같이 알려지지 않은 피크를 보였다. 외부 화학 공급회사로부터 순수 LFP를 획득하였으며, 이러한 피크는 전기화학적 성능에 음성적 영향을 주지 않는 규정되지 않은 첨가물에 의한 것으로 보인다 (Ho et al., 2022; Sim et al., 2022a). 질소-도핑 탄소-코팅 LFP의 합성 과정 동안, 규정되지 않은 피크는 고온 소성 후 완전히 사라졌으며, 추가 불순물 피크는 관찰되지 않았다. LFP 및 PPNC@LFP의 격자 파라미터는 표 1에 나타났다. 결과는 결정 구조에서 유의차를 보이지 않았으며, 코팅층은 LFP 및 유닛 셀 부피의 격자 파라미터에 영향을 미치지 않았다.

표 1

Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Bare LFP	10.336	6.007	4.694	291.451
PPNC@LFP	10.316	6.001	4.688	290.242

[0046]

[0047] 도 1(b)는 라만 분광분석을 사용하여 실시한 탄소 미세구조를 나타낸 것이다. 도면에서 볼 수 있는 바와 같이, 피크는 각각 1360 cm⁻¹ 및 1600 cm⁻¹의 수치를 갖는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 D 및 G 밴드에 상응하였다. 탄소의 무질서 및 그래파이트 특성을 나타내는 D 및 G 밴드는 탄소 고리에서 모든 sp² 원자의 벤딩 및 연장 모드와 관련되어 있다 (Shaji et al., 2021). 흑연화 정도는 D 및 G 밴드의 강도의 비율 (I_D/I_G)로 표시했으며, 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 강도는 각각 $I_D/I_G = 1.9894$ 및 $I_D/I_G = 2.7993$ 이었다. 순수한 LFP의 그래파이트 특성의 강도가 PPNC@LFP보다 더 컸다; 즉, 순수한 LFP보다 더 높은 전도성을 갖는 PPNC@LFP의 탄소 무질서 특성이 잘 나타난 것이다 (Ferrari 및 Robertson, 2000; Meng et al., 2019).

[0048] 도 2(a)는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로, PPNC@LFP에서만 질소가 관찰되었으며, 이는 질소-도핑 탄소 코팅이 감자 껍질로부터 형성되었음을 확인해주었다. 도 2(b)는 PPNC@LFP에서 C 1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 탄소는 C-C/C=C 결합, C-O/C-N 결합, C=O/C=N 결합, 및 O=C-O 결합으로 확인되었으며 이들의 결합 에너지 수치는 각각 284.6 eV, 286.1 eV, 288.1 eV, 및 288.8 eV이었다 (Artemenko et al., 2021; Ayiania et al., 2020; Shaji et al., 2021). 또한, 도 2(c)에서 PPNC@LFP의 N 1s 오비탈의 다중 프로파일이 피리디닉 질소 (23%), 피롤릭 질소 (34%), 그래파이트 질소 (22%), 및 산화된 피리디닉 질소 (21%)로 확인되었으며 이들의 결합 에너지 수치는 각각 398.2 eV, 399.5 eV, 400.9 eV, 및 402.3 eV이었다 (Inagaki et al., 2018; Osman et al., 2019a; Pels et al., 1995). 피리디닉 질소 및 피롤릭 질소의 감자 껍질의 성분 중 하나인 단백질의 열분해에 의한 것이다. 피리디닉 질소 및 피롤릭 질소는 Li-이온 및 전자의 이동을 위한 활성 부위를 제공하여, 이온 및 전기 전도성을 개선시킨다 (Fan et al., 2021; Hao et al., 2018; Shaji et al., 2021).

[0049] 도 3(a-d)는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP 형태의 HR FE-SEM 이미지를 나타낸 것으로 입자 형태가 코팅 후 변화가 없음을 확인하였다. 도 3(e 및 f)는 FE-TEM을 통해 특성화된 이미지를 나타낸 것으로, 이미지 분석은 LFP 표면에 질소-도핑 탄소가 코팅되었음을 보였다. 코팅층 두께는 약 4 nm이었으며, 적정량의 코팅층은 Li-이온의 이동을 유리하게 하여 전극 및 전해질 사이의 반응에 의해 발생하는 부산물로부터의 원하지 않는 공격을 방지한다 (Nanthagopal et al., 2020). 도 4는 EDS 맵핑 분석을 나타낸 것으로, Li, Fe, P, O, C, 및 N이 LFP의 표면에 분산되어 있음을 보이며 LFP의 표면에 질소-도핑 탄소의 코팅의 존재를 설명하였다.

[0051] 전기화학적 성능

[0052] 도 5에 나타낸 정전류식 충전 및 방전은 2.5~4.2 V 범위에서 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 전기화학적 성능을 비교

하였다. 50 사이클 동안 0.1 C 에서 실시된 실험에 기반하여, 도 5(a 및 b)의 그래프는 각각 $150.39 \text{ mAh g}^{-1}$ 및 $141.34 \text{ mAh g}^{-1}$ 수치의 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 규정 방전 용량을 보였다. 도 5(c)는 100 사이클 동안 1.0 C 에서 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 사이클링 성능 및 이들의 쿨롱 효율을 나타냈다. 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 초기 규정 방전 용량은 각각 97.72 mAh g^{-1} 및 $112.15 \text{ mAh g}^{-1}$ 이었다. 100 사이클 후, 규정 방전 용량은 95.22 mAh g^{-1} 및 $112.08 \text{ mAh g}^{-1}$ 이었다. 순수한 LFP의 용량 유지율은 PPNC@LFP보다 더 낮은 것으로 계산되었다. 도 5(d)는 0.1 내지 2.0 C로 다양하게 특성화된 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 방전 용량비를 나타낸 것이다. 전류 밀도 범위 내에서, PPNC@LFP는 가장 높은 규정 방전 용량을 보였다. 게다가, 다른 전류 밀도에서 특정 방전 용량은 순수한 LFP보다 더 높았다. 시도한 물질들 사이의 규정 방전 용량 갭은 2.0 C에서 더 컸으며 두 물질 모두 0.1 C로 돌아갔을 때 규정 방전 용량에서 좋은 회복력을 보였다. 이는 질소-도핑 탄소 코팅이 전극 및 전해질 사이의 직접 접촉을 효과적으로 방지하고 과량의 금속 용해를 저해한 것과 같이 질소-도핑 탄소 코팅에 의해 전기화학적 성능이 개선되었음을 확인한 것이다 (Nanthagopal et al., 2020). 또한, 라만 스펙트럼 및 XPS에서 볼 수 있는 바와 같이, 탄소 고리 구조에서의 결합으로부터 야기된 탄소의 N-치환은 전자 및 이온 이송을 향상시켰다. 이는 PPNC@LFP의 전자 및 이온 전도성이 순수한 LFP보다 더 높음을 확인한 것이다. 그러므로, 감자 껍질로부터의 질소-도핑 탄소 코팅은 사이클 안정성 및 방전 용량을 효과적으로 개선시킬 수 있다.

[0053]

도 6(a-b)는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 0.1 C에서 5번째 및 50번째 사이클의 전위 변화에 대한 differential capacity curves (dQ/dV)를 나타낸 것이다. 충전-방전 사이클에서, Fe-이온 피크의 산화 및 환원은 LFP에서의 산화환원 과정이다 (Sim et al., 2022a). 도 6(a)에서, 5번째 사이클에서 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 산화 피크는 각각 3.49525 V 및 3.49368 V이었으며, 환원 피크는 각각 3.36817 V 및 3.3736 V이었다. 산화 및 환원 피크

의 전위차 (ΔE)는 각각 0.12433 V 및 0.12008 V이었다. 도 6(b)에 도시된 바와 같이 50번째 사이클에서, the oxidation peaks of 순수한 LFP 및 PPNC@LFP의 산화 피크는 각각 3.5518 V 및 3.56614 V이었으며, 환원 피크는

각각 3.28295 V 및 3.33187 V이었고 이들의 전위차 (ΔE)는 각각 0.26885 V 및 0.22427 V이었다. 분극화는 Li-이온 전도성과 관련되어 있으므로 (Sim et al., 2022a), PPNC@LFP는 5번째 및 50번째 사이클 둘 다에서 순수한 LFP보다 더 우수했으며, 이는 PPNC@LFP가 더 우수한 배터리 이온 전도성을 가짐을 의미한다. 도 6(c)는 순수한 LFP 및 PPNC@LFP로 만들어진 2032-유형 코인 셀을 사용하여 평가한 EIS 분석 결과를 나타낸 것이다. 완전 충전하고, 100 mHz 내지 10 kHz의 주파수 범위에서 1.0 C에서 100 사이클 후 셀을 평가하였다. 전하 이동 저항 (R_{ct})은 고-주파수 영역에서 Nyquist 플롯에서 반원과 일치했다 (Sim et al., 2022a). PPNC@LFP의 R_{ct} 수치는 순수한 LFP보다 낮았으며, 이는 질소-도핑 탄소 코팅이 전극 및 전해질 사이의 전기화학적 반응을 개선시킴을 의미하는 것이다 (Nanthagopal et al., 2020). 또한, PPNC@LFP는 전하 이동 저항이 감소하는, 감소하려는 전하의 경향을 입증하는 더 작은 반원을 갖는다 (Nanthagopal et al., 2019). 이는 코팅층이 Li-이온 및 전하 경로를 차단하지 않고 LFP의 벌크 영역을 보호함을 시사하는 것이다. 이는 질소-도핑 탄소 코팅의 시너지 효과가 전하 이동 접촉면 반응 효율 및 탄소 무작위성을 증가시키고 LFP로의 질소-도핑 탄소의 전환을 개선시킴을 나타내는 것이다 (Ho et al., 2022; Meng et al., 2019; Sim et al., 2022a). 코팅면에서, 전극 및 전해질 사이에 발생하는 저항 반응이 억제되고 바람직하게는 서로 직접 접촉하는 것을 방지하였다.

[0055]

결론

[0056]

감자 껍질-코팅 LFP로부터의 질소-도핑 탄소는 간단한 고품상 합성 방법으로 수득하였다. 0.1 C 및 1.0 C에서 PPNC@LFP의 규정 방전 용량은 각각 $150.39 \text{ mAh g}^{-1}$ 및 $112.83 \text{ mAh g}^{-1}$ 이었으며, 이는 순수한 LFP에 비해 10% 용량 증가를 나타내는 것이다. 또한, PPNC@LFP는 1.0 C에서 100사이클 동안 약 99.9%의 사이클 안정성을 입증하였다. LFP의 결정 구조 및 형태는 유의미하게 변하지 않았으며, 전극 및 전해질 사이의 저항성은 질소-도핑 탄소를 사용한 후 감소하였다. PPNC@LFP에서, Li-이온 및 전자 채널을 제공하여 전도성을 증가시키는 피리딘 질소 및 피롤릭 질소를 발견하였다. 그러므로, 본 발명의 유기성 폐기물-유형 감자 껍질은 LFP의 전기화학적 성능을 개선시킬 수 있는 매력적인 대안이 될 수 있다.

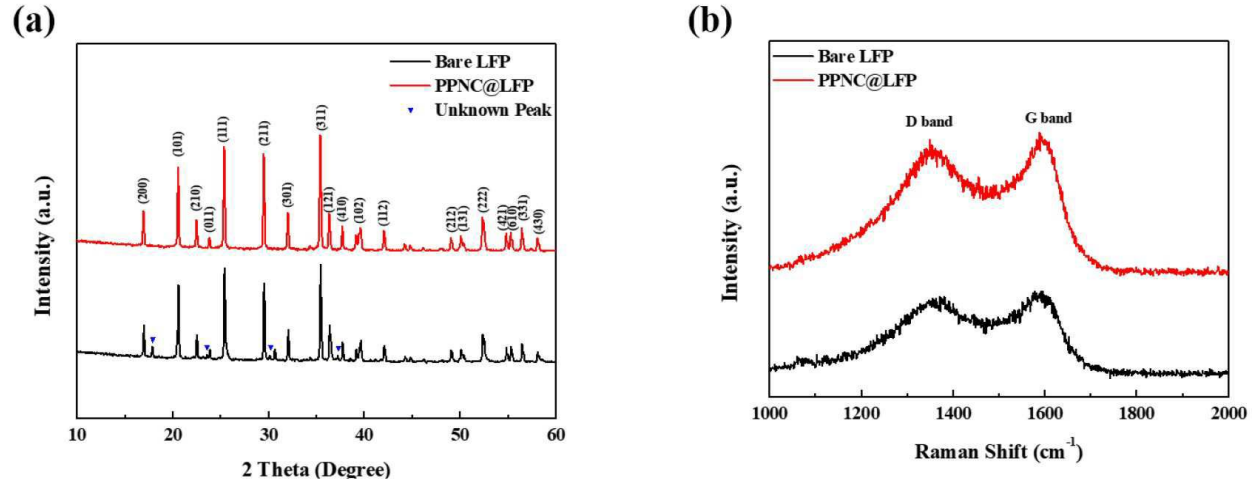
[0058]

이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통

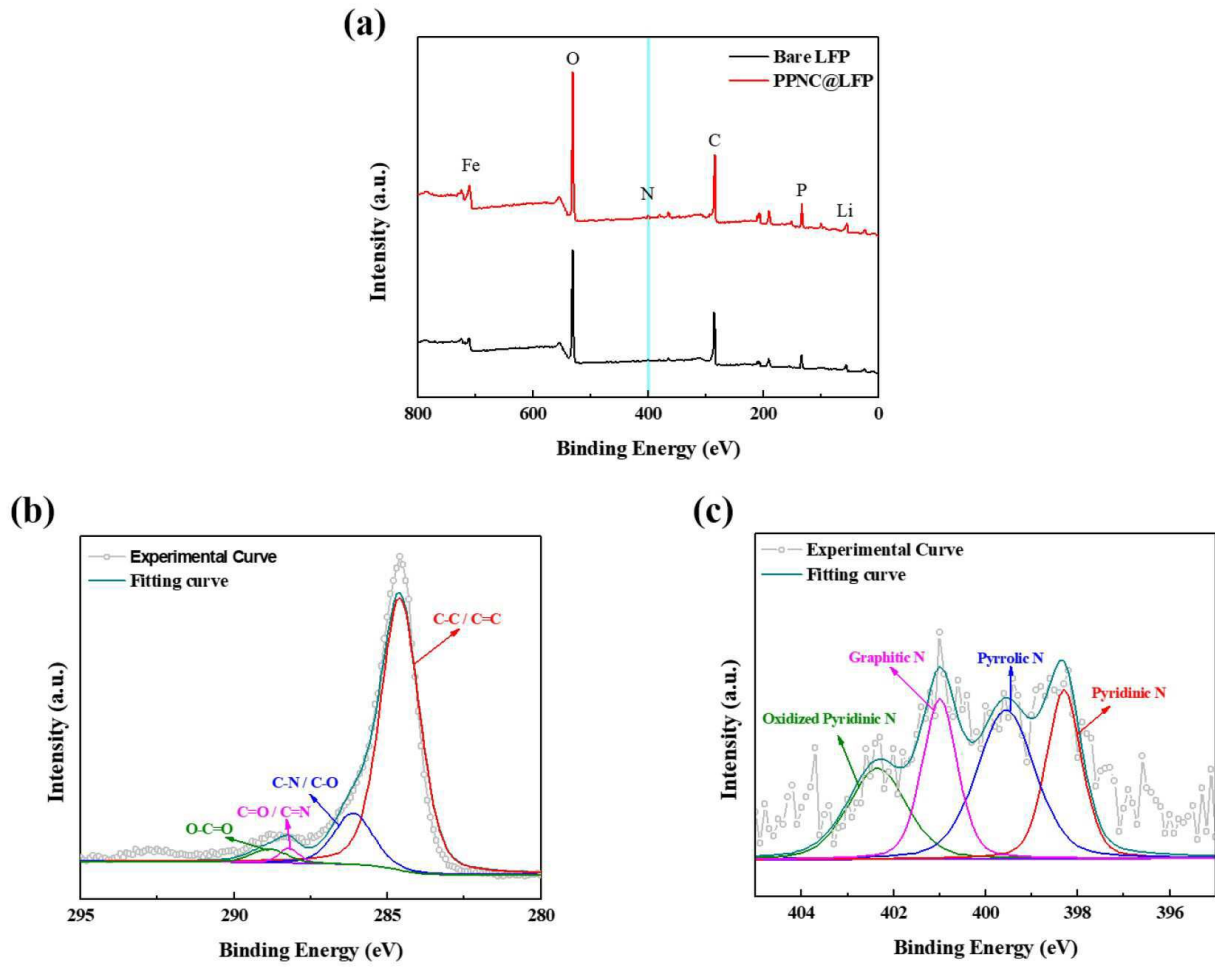
상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

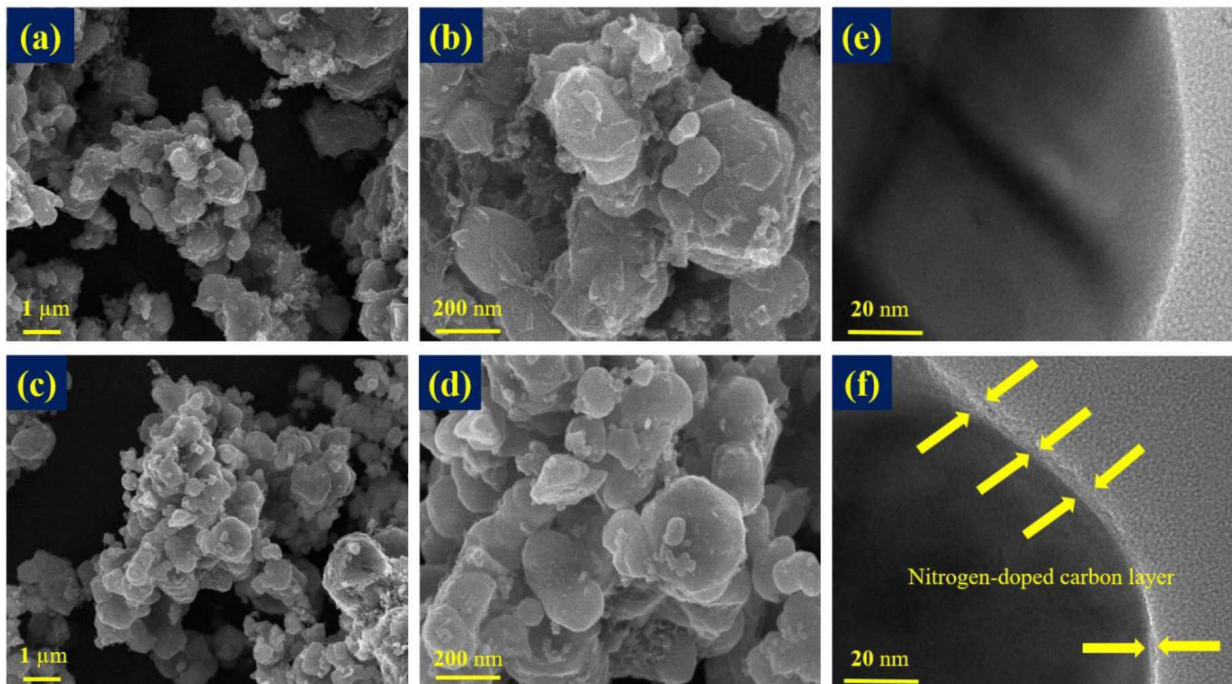
도면1



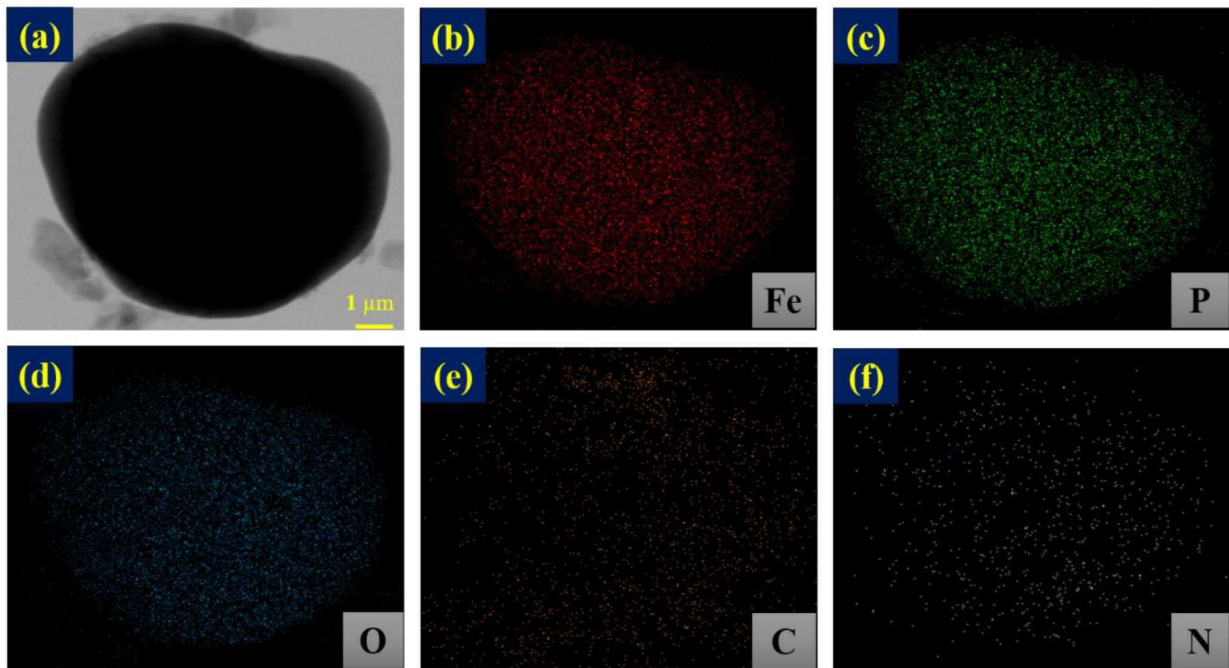
도면2



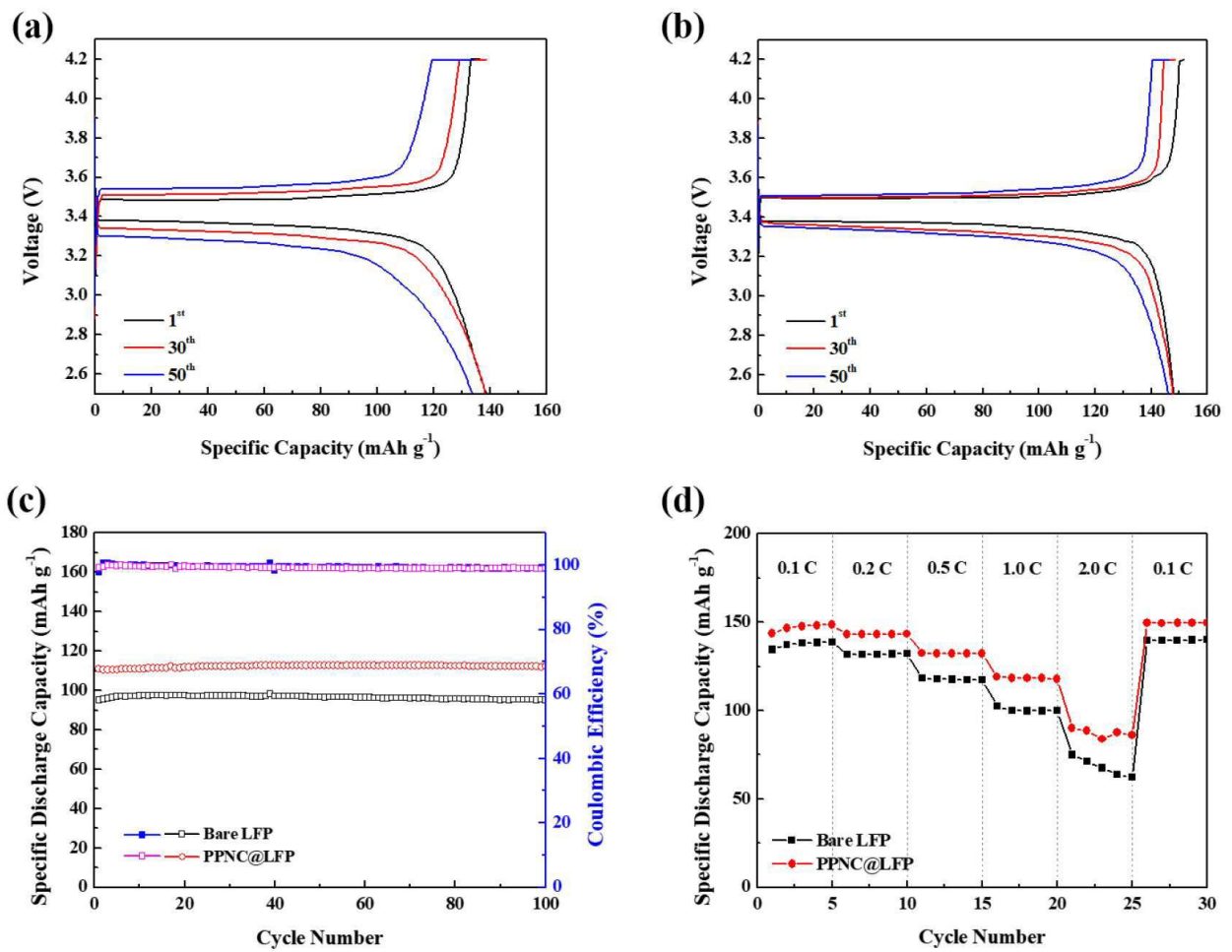
도면3



도면4



도면5



도면6

