



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0067394
(43) 공개일자 2020년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0154192
(22) 출원일자 2018년12월04일
심사청구일자 2018년12월04일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 488, 503-1101
김경훈
대전광역시 유성구 궁동로18번길 13, 401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 음극활물질, 이를 포함하는 음극 및 그 음극을 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지용 새로운 음극활물질, 이를 이용한 음극 및 이를 채택한 리튬이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

한정인

충청남도 계룡시 엄사면 번영3길 91 대동아파트
115-1501

김종구

충청남도 금산군 제원면 구억말길 35

안동해

대전광역시 서구 둔산로 15 향촌아파트 119-1503

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10083621

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 탄소산업클러스터조성조성사업

연구과제명 석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)유니코정밀화학

연구기간 2017.10.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

석유계 저급오일로부터 열처리하여 제조되는 하기 조건을 만족하는 탄소코팅제와 그래파이트를 혼합하여 코팅하고 소성하여 제조되는 음극활물질.

- (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 탄소코팅제 전체에 대하여 85 내지 95중량%
- (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 분율이 5중량% 이하 및
- (4) 지방족 탄화수소화합물이 2중량%이하

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 석유계 저급오일은 FCC-DO(Fluid catalytic cracking decant oil), NCB(Naphtha-cracking bottom oil), EBO(Ethylene bottom oil), VR(Vacuum residue oil), 중질유, 초중질유, 상압잔사유 및 PFO(Pyrolized fuel oil)에서 선택되는 1종 이상의 것인 음극활물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 탄소코팅제는 상기 석유계 저급오일을 300~450℃에서 10분 내지 2시간 불활성분위기에서 열처리를 한 후, 300~400℃에서 1시간 내지 10시간 열중합하여 분자량을 증가시켜 제조되는 것인 음극활물질.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 열처리 전에 열중합 반응에 참여하지 않는 저비점의 탄화수소화합물을 제거하는 단계를 더 가지는 것인 음극활물질.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 코팅은 400 내지 600℃에서 교반하면서 10분 내지 10시간 동안 수행하고, 상기 소성은 800~1000℃에서 10분 내지 10시간 동안 수행하는 것인 음극활물질.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 음극활물질은 그래파이트 100중량부에 대하여 탄소코팅제 1 내지 100중량부를 혼합하여 제조되는 것인 음극활물질.

청구항 7

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 음극활물질을 포함하여 제조되는 리튬이차전지용 음극

청구항 8

제 7항의 음극을 채택한 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 새로운 음극활물질, 이를 이용한 음극 및 이를 채택한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 리튬이차전지의 음극재로는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소가 사용되고 있으며, 이 중에서도 결정질 탄소가 용량이 높아 주로 사용되고 있다.

[0003] 이러한 결정질 탄소로는 천연흑연과 인조흑연이 있다.

[0004] 인조흑연의 경우 충방전 효율은 높지만 비용이 고가이며, 용량이 상대적으로 낮다. 천연 흑연의 경우, 저가이면 서도 인조 흑연과 유사한 전기 화학적 특성을 나타내기 때문에 음극 활물질로 효용성이 높다.

[0005] 그러나 천연 흑연은 판상의 형상을 갖기 때문에 표면적이 크고 엣지(edge)면이 그대로 노출되어 음극활물질로 적용 시 전해질의 침투나 분해반응이 일어날 수 있다.

[0006] 이 때문에 엣지면이 박리되거나 파괴되어 비가역 반응이 크게 일어나서 초기 효율 및 가역용량이 낮아 충방전 효율이 낮다는 문제가 있다.

[0007] 따라서, 종래의 음극재가 갖는 문제를 보완하기 위하여 비정질 탄소를 전극재 입자 표면에 코팅을 하는데 연화 점 및 휘넨 불용분으로만 분류된 다양한 탄화수소화합물의 혼합물을 사용하기 때문에 균일한 코팅이 어려워 효과적으로 비가역 반응을 낮추기 힘들다는 단점이 있어 이를 개선시킬 수 있는 음극활물질인 음극재 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래 그라파이트 활물질이 판상이므로, 사용과정에서 엣지면이 박리되거나 파괴되어 비가역 반응이 크게 일어나서 초기 효율 및 가역용량이 낮아 충방전 효율이 낮다는 문제를 해결하기 위한 것이다.

[0009] 또한 본 발명은 종래의 음극재가 갖는 문제를 보완하기 위하여 다양한 탄화수소화합물의 혼합물을 코팅하였지만, 달성하기 어려웠던 균일한 코팅 및 비가역 반응을 낮출 수 있는 새로운 음극재를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한 본 발명은 코팅 균일도를 향상시켜 SEI (solid electrolyte interphase)층 생성을 억제할 수 있어 초기 효율과 가역용량을 증가시킬 수 있는 새로운 음극활물질인 음극재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

[0012] 석유계 저급오일로부터 열처리하여 제조되는 하기 조건을 만족하는 탄소코팅제와 그라파이트를 혼합하고 소성하여 제조되는 음극활물질을 제공함으로써 본 발명을 달성하였다.

[0013] (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤

[0014] (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 탄소코팅제 전체에 대하여 85 내지 95중량%

- [0015] (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 분율이 5중량% 이하 및
- [0016] (4) 지방족 탄화수소화합물이 2중량%이하
- [0017] 또한 본 발명의 일양태는 상기 음극활물질을 제조하기 위해 사용하는 상기 석유계 저급오일은 FCC-DO(Fluid catalytic cracking decant oil), NCB(Naphtha-cracking bottom oil), EBO(Ethylene bottom oil), VR(Vacuum residue oil), 중질유, 초중질유, 상압잔사유 및 PFO(Pyrolized fuel oil)에서 선택되는 1종 이상의 것을 선택함으로써 달성할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 탄소코팅제는 상기 석유계 저급오일을 300~450℃에서 10분 내지 2시간 불활성분 위기에서 열처리를 한 후, 300~400℃에서 1시간 내지 10시간 열중합하여 제조되므로써 상기 4가지의 특성을 가지는 음극코팅제를 제조할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은 상기 본 발명의 다양한 양태에서 상기 음극활물질을 탄소코팅제와 흑연(그래파이트)를 혼합하여 코팅하고, 이를 열소성함으로써 제조될 수 있다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 열처리 전에 열중합 반응에 참여하지 않는 저비점의 탄화수소화합물을 제거하는 단계를 더 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 코팅은 상기 탄소코팅제와 흑연을 혼합한 후, 교반하면서 400~600℃로 가온하면서 코팅할 수 있으며, 코팅시간은 특별히 제한하지 않지만 예를 들면 10분 내지 10시간 정도가 좋다.
- [0022] 또한 본 발명에서 소성은 상기 코팅 후, 800~1000℃에서 10분 내지 10시간 비제한적으로 실시할 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명은 상기 본 발명의 다양한 양태에서 상기 음극활물질을 그래파이트 100중량부에 대하여 탄소코팅제 1 내지 100중량부를 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 다양한 양태의 본 발명의 음극활물질을 전극상에 코팅하여 제조되는 리튬이차전지용 음극을 제공할 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 상기 음극활물질을 가지는 음극을 채택한 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, 석유계 저급원료로부터 제조된 방향족 고리를 2 내지 3개를 갖는 방향족 탄화수소화합물이 주를 이루고 중량평균분자량이 400 내지 500Da인 탄화수소화합물을 이용하여 리튬이차전지 음극재 표면을 코팅함으로써 코팅 균일도를 향상시켜 SEI 층 생성을 억제할 수 있으므로 초기 효율과 가역용량을 증가시킬 수 있다.
- [0027] 또한 종래 그래파이트 활물질이 판상이므로, 사용과정에서 엷지면이 박리되거나 파괴되어 비가역 반응이 크게 일어나서 초기 효율 및 가역용량이 낮아 충방전 효율이 낮다는 문제를 해결할 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명은 종래의 음극재가 갖는 문제를 보완하기 위하여 다양한 탄화수소화합물의 혼합물을 코팅하였지만, 달성하기 어려웠던 균일한 코팅 및 비가역 반응을 낮출 수 있는 새로운 음극재를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0030] 본 발명은 FCC-DO(Fluid catalytic cracking decant oil), NCB(Naphtha-cracking bottom oil), EBO(Ethylene bottom oil), VR(Vacuum residue oil), 중질유, 초중질유, 상압잔사유 및 PFO(Pyrolized fuel oil)에서 선택되는 1종 이상의 석유계 저급오일을 이용하여 저비점의 탄화수소화합물을 제거하는 단계, 상기 저비점의 탄화수소화합물이 제거된 저급오일 내의 고분자량의 탄화수소화합물을 열분해 하는 전처리단계 및 전처리된 탄화수소화합물을 중합하는 단계를 포함하여 제조되는 것으로,
- [0031] MALDI-TOF에 의해 측정된 중량평균분자량이 400 내지 500달톤,
- [0032] 방향족기가 2~3개인 탄화수소화합물이 85~95중량%,
- [0033] 방향족기가 4개 이상인 탄화수소화합물의 함량이 5중량%이하, 총계는 3중량%이하 및

- [0034] 지방족 탄화수소화합물의 함량이 2중량%이하인 탄소코팅제와 그래파이트를 포함하는 혼합물에 관한 것이다.
- [0035] 따라서 본 발명의 양태를 예를 들어 살펴보면 2-dimensional gas chromatography(GC-2010Plus, Shimadzu)분석과 MALDI-TOF(Voyager-DE STR Biospectrometry workstation, Applied biosystems)분석에 의해 얻어지는 하기 4가지의 조건을 만족하는 석유계 저급오일로부터 제조되는 탄소코팅제와 그래파이트의 혼합물을 의미한다.
- [0036] (1) 중량평균분자량 400 내지 500 달톤
- [0037] (2) 2 내지 3개의 방향족 환을 함유하는 탄화수소화합물의 함량이 탄소코팅제 전체에 대하여 85 내지 95중량%
- [0038] (3) 4 개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 분율이 5중량% 이하 및
- [0039] (4) 지방족 탄화수소화합물이 2중량%이하
- [0040] 상기에서 통상 4개 이상의 방향족 환을 포함하는 탄화수소화합물의 함량은 0.1 내지 5중량%일 수도 있으며, 지방족 탄화수소화합물의 함량은 0.01 내지 2중량%일 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 방향족 고리가 1개인 방향족 탄화수소화합물의 함량이 많거나 중량평균분자량이 400달톤 이하인 경우 흑연(그래파이트) 표면에 코팅 후 열처리 시에 잔존량이 매우 낮아 매우 얇은 코팅층을 형성하거나 코팅이 부분적으로 되는 문제가 있으며, 이를 이용할 경우 본 발명에서 목적으로 하는 효과를 얻을 수 없거나 현저히 효과가 저하되어서 좋지 않다.
- [0042] 또한 방향족 고리가 4개 이상 포함된 방향족 탄화수소화합물의 함량이 많거나 중량평균분자량이 500달톤 이상인 경우 탄소코팅제의 경우 제조 시 코킹되어 유동성을 갖지 않거나 고온에서 유동성이 매우 낮아 흑연 표면에 균일한 코팅이 되지 않아 본 발명에서 목적으로 하는 효과를 얻을 수 없거나 현저히 효과가 저하되어서 좋지 않다.
- [0043] 또한 본 발명은 상기 음극활물질은 탄소코팅제와 흑연(그래파이트)를 혼합하여 코팅하고, 이를 열소성함으로써 제조될 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 코팅은 상기 탄소코팅제와 흑연을 혼합한 후, 교반하면서 400~600℃, 종계는 450~600℃로 가온하면서 코팅할 수 있으며, 코팅시간은 특별히 제한하지 않지만 예를 들면 10분 내지 10시간, 종계는 2시간 내지 8시간 정도가 좋다.
- [0045] 또한 본 발명에서 소성은 상기 코팅 후, 800~1000℃에서 10분 내지 10시간 비제한적으로 실시할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 본 발명의 목적을 달성하는 한에서는 상기 탄소코팅제와 흑연의 함량은 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면 흑연 100중량부에 대하여 탄소코팅제 1 내지 100중량부를 사용할 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 상기 비율은 반드시 지켜야 하는 것을 아니지만, 상기 범위에서 혼합하는 경우, 충분히 탄소코팅제가 흑연입자에 코팅되고, 또한 리튬이온의 삽입 및 탈리 시 확산도가 충분하여 용량이 증가되는 장점이 있다.
- [0048] 이하에서는 본 발명의 상기 탄소코팅제의 제조방법에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0049] 본 발명의 일례에 의한 리튬이차전지 음극재용 탄소코팅제의 제조방법은, 석유계 저급오일 내 열중합 반응에 참여하지 않는 저비점의 탄화수소화합물 휘발분 제거(가열 또는 가열/진공제거 또는 진공가온제거) 등의 다양한 방법으로 제거할 수 있다. 예를 들면, 전처리단계(제1단계열처리) 전에 휘발분, 저분자량 화합물들의 비점 이상의 온도, 예를 들면 200℃ 에서 1시간 열처리하여 제거할 수 있다.
- [0050] 또한 본 발명에서는 하기 전처리단계(제1단계열처리)에서 저비점 휘발분을 제거하는 공정과 지방족 사슬을 크래킹하는 공정이 동시에 발생하는 것을 유도할 수도 있다.
- [0051] 이어서 본 발명은 저비점의 물질이 제거된 후 남아 있는 고분자량의 탄화수소화합물의 지방족 사슬을 크래킹하는 제1단계(전처리단계)와 크래킹된 물질의 분자량 및 구조를 본 발명으로 조절하는 탄화수소화합물의 중합성장시키는 제2단계(열중합단계); 및 제조된 탄소코팅제를 이용해 리튬이차전지 음극재용 흑연에 탄소코팅하고 이를 열처리하여 리튬이차전지 음극재를 제조하는 제3단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0052] 각각의 조건은 본 발명의 목적을 달성하는 한에서는 특별히 제한하지 않지만 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0053] 본 발명의 전처리단계는 고분자량의 탄화수소화합물을 크래킹하는 단계로서 상기 석유계 저급오일을 300~450℃

에서 10분 내지 2시간 불활성분위기에서 열처리하는 것을 의미할 수 있다.

- [0054] 또한 분자량을 증가시키는 중합단계는 300~400℃에서 1시간 내지 10시간 열중합하여 제조됨으로서 상기 4가지의 특성을 가지는 음극코팅제를 제조할 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명에서 상기 탄소코팅제를 그래파이트에 코팅하는 방법은 상기 탄소코팅제와 흑연(그래파이트)을 혼합한 후, 로타리킬른 등에서 특별히 제한하지 않지만 10 내지 400rpm으로 교반하면서 400~600℃에서 1시간 내지 20시간, 총계는 450~600℃로 가온하면서 코팅할 수 있으며, 코팅시간은 특별히 제한하는 것은 아니나, 10분 내지 10시간 정도가 좋다.
- [0056] 또한 본 발명에서 소성은 상기 코팅 후, 800~1000℃에서 10분 내지 10시간 비제한적으로 실시할 수 있다.
- [0057] 최종적으로 제조된 음극활물질 분말은 필요시 시브를 이용하여 분급하여 적절한 입도를 조절하여 사용할 수 있다. 예를 들면 평균입경이 10 내지 50 μ m의 입경으로 분급하여 사용할 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0058] 크래킹하는 전처리단계에서 450℃ 이상에서 수행하는 경우, 분 코킹되어 방향족 고리가 4개 이상인 탄화수소화합물의 함량이 증가하여 탄소코팅제의 프리커서에 바람직하지 않다.
- [0059] 본 발명에서 흑연에 탄소코팅제를 코팅하고 소성한 후, 얻어진 음극활물질 분말은 필요시, 로터리 킬른에서 500℃의 온도조건에서 5시간 동안 100rpm으로 코팅하였다. 코팅된 흑연은 900℃의 온도에서 2시간 동안 열처리 후 25 μ m 체에서 분급하여 최종적으로 음극재를 제조하였다.
- [0060] 상기 제조한 음극재를 이용하여 통상의 방법으로 음극을 제조하고, 이를 이용하여 리튬이차전지를 제조하여 본 발명의 특성을 측정한다. 본 발명에서 음극을 제조할 때, 집전체, 바인더, 증점제 등의 기타 첨가제에 대하여 본 발명에서 제한하는 것은 아니다.
- [0062] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예는 이해를 돕기 위한 일례로서, 본 발명에 그 실시예에만 한정하는 것은 아니다.
- [0064] 실시예 1
- [0065] [탄소코팅제 제조]
- [0066] 원료인 PF0(Pyrolyzed fuel oil)를 불활성가스(질소) 분위기하에 400℃에서 1시간 처리하여, 원료 내 존재하는 저비점의 탄화수소화합물을 휘발시켜 제거함과 동시에 고분자량의 지방족 탄화수소화합물을 크래킹하였다. 이어서 불활성분위기에서 350℃에서 추가적으로 4시간 열처리하여 중합하였다. 제조된 탄소코팅제는 MALDI-TOF분석을 통해 평균분자량을 측정하였고, 2D-GC분석을 통해 구조에 따른 조성비를 측정하였으며, 표1은 측정결과를 나타낸다.
- [0068] [음극재 제조; 탄소코팅된 흑연 제조]
- [0069] 상기 제조된 탄소코팅제와 흑연 입자를 1:2 중량비로 혼합하고 로터리 킬른에서 500℃의 온도조건에서 5시간 동안 100rpm으로 코팅하였다. 코팅된 흑연은 900℃의 온도에서 2시간 열처리 후 25 μ m 체에서 분급하여 최종적으로 음극재를 제조하였다.
- [0071] [코인형 리튬이차전지 제조]
- [0072] 상기 제조된 음극재, 바인더(스티렌-부타디엔 러버) 및 증점제(CMC)를 90:6:4의 중량비로 혼합한 후 증류수에 분산시켜 음극재 슬러리 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 구리 호일 집전체에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 전극 밀도가 $1.50 \pm 0.05 \text{g/cm}^3$ 이 되도록 제조하였다. 상기 음극을 작동전극으로 하고, 리튬 금속을 상대전극으로 사용하여, 2032 코인타입의 반쪽 전지를 제작하였다. 이 때, 작동전극과 상대전극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 분리막을 삽입하고, 전해액으로는 디에틸카보네이트(DEC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다. 제조된 전지를 이용하여 전지 특성을 평

가한 결과 표 2와 같이 기재하였다.

[0074] 비교예 1

[0075] 탄소코팅제를 사용하지 않고 실시예 1과 동일한 흑연만을 사용하여 실험하였다.

[0077] 비교예 2 내지 4

[0078] 실시예 1에서 중합하는 열처리단계를 제외하고는 동일하게 실시하였으며, 전처리조건에 따른 분석결과를 표 1에 수록하였으며, 비교예 2 내지 4의 경우 100th cycle 방전용량(mAh/g)이 220이하로서 매우 열세로서 비교예 1에 비하여도 현저히 저하됨을 알 수 있었다.

[0080] 비교예 5 내지 9

[0081] 표 1과 같은 조건으로 표 1의 분자량 및 화합물의 분율을 가지는 코팅조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 그 결과를 표 2에 수록하였다.

[0083] 실시예 2 및 3

[0084] 표 1의 조건을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과를 표 2에 수록하였다.

표 1

[0085]

	전처리온도 (1단계; ℃)	중합온도 (2단계; ℃)	중량평균 분자량 (Da)	방향족 고리를 n개 포함하는 탄화수소화합물의 함량비(중량%)				
				지방족 탄화수소 화합물	n=1	n=2	n=3	n≥4
비교예2	350	0	191	5.2	43.8	42.3	8.7	0.0
비교예3	400	0	199	3.6	49.6	38.4	8.0	0.4
비교예4	450	0	232	0.9	38.9	41.6	14.2	4.4
비교예5	350	300	312	4.3	40.3	42.2	13.2	0.0
비교예6	350	350	374	3.7	34.2	40.4	20.8	0.9
비교예7	350	400	403	2.8	28.2	41.2	27.6	0.2
비교예8	400	300	398	1.4	26.4	45.6	26.6	0.0
비교예9	400	450	498	0.8	3.1	36.2	42.5	17.4
실시예1	400	350	427	1.1	8.4	47.6	42.6	0.3
실시예2	370	360	403	1.5	12.4	49.6	36.3	0.2
실시예3	400	400	459	0.5	4.2	48.2	46.0	1.1

표 2

[0087]

	1 st cycle 충전용량 (mAh/g)	1 st cycle 방전용량 (mAh/g)	100 th cycle 방전 용량 (mAh/g)	1 st cycle 쿨롱효율(%)	Retention (%)
비교예1	388.4	332.8	286.4	85.7	86.1
비교예5	381.4	337.2	306.7	88.4	91.0
비교예6	379.8	334.8	311.2	88.2	93.0
비교예7	382.2	334.2	288.7	87.4	86.4
비교예8	372.6	331.4	299.8	88.9	90.5
비교예9	384.4	335.8	296.1	87.4	88.2

실시예1	366.4	348.6	339.8	95.1	97.5
실시예2	362.4	354.2	348.2	97.7	98.3
실시예3	361.8	356.4	352.5	98.5	98.9

[0089] 상기 표 2에서 살펴는 바와 같이, 본 발명과 같이 탄소코팅제가 본 발명의 조건을 만족하는 경우, 방전용량에서 현저한 증가효과를 가지고 있으며, 쿨롱효과에서 우수한 90%이상, 총계는 95%이상의 값을 가지고, 100사이클 후의 방전용량에 절대 값이 매우 크고 우수하며 그 유지율($\text{retention}(\%) = (B/A) \times 100$, A: 1회 사이클 후의 방전용량, B: 100회 사이클 후의 방전용량)에서 95%이상, 총계는 97%이상의 현저한 상승을 가지는 것임을 알 수 있다.