



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161933
(43) 공개일자 2022년12월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/1393 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0070276
(22) 출원일자 2021년05월31일
심사청구일자 2021년05월31일</p> | <p>(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)</p> <p>(72) 발명자
윤영수
경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 80, 106동 1903호(원천동, 광고아이파크)</p> <p>진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호(신정동, 목동신시가지아파트13단지)</p> <p>정지인
인천광역시 계양구 계산새로 108, 402동 302호(계산동, 은행마을 강북아파트)</p> <p>(74) 대리인
박상열, 최내윤</p> |
|---|---|

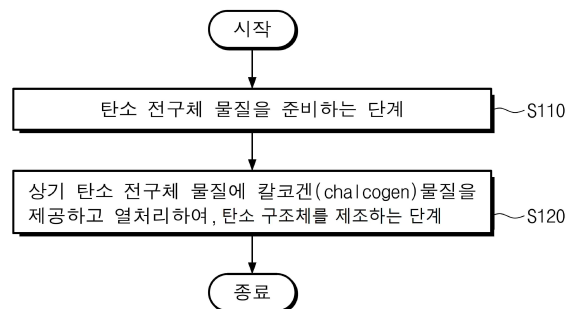
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 3차원 네트워크 구조를 갖는 탄소 구조체를 포함하는 음극 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

탄소 구조체를 포함하는 음극 전극이 제공된다. 상기 음극 전극의 제조 방법은, 탄소 전구체 물질을 준비하는 단계, 및 상기 탄소 전구체 물질에 칼코겐(chalcogen) 물질을 제공하고 열처리하여, 탄소 구조체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 그리고, 제조된 상기 탄소 구조체는, 상기 음극 전극으로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112397
과제번호	2019R1A2C1084836
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130407
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실후속연구
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 전구체 물질을 준비하는 단계; 및

상기 탄소 전구체 물질에 칼코겐(chalcogen) 물질을 제공하고 열처리하여, 탄소 구조체를 제조하는 단계를 포함하되,

상기 탄소 전구체 물질은, 미세 파이버 및 복수의 상기 미세 파이버 번들(bundle)을 포함하는 메인 파이버를 포함하고, 복수의 상기 메인 파이버가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서,

상기 탄소 전구체 물질이 열분해 및 탄화되어, 탄소질(carbonaceous)을 갖는 탄소 구조체를 형성하는 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서,

상기 탄소 전구체 물질의 표면적이, 상기 칼코겐 물질에 의해 감소되는 것을 포함하는 음극 전극 전극의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서,

복수의 상기 메인 파이버는, 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 유지하고,

상기 미세 파이버는, 상기 미세 파이버의 길이 방향으로 연장되고, 상기 미세 파이버 사이의 간격이 감소되는 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 탄소 전구체 물질은, 셀룰로스(cellulose)를 포함하는 원재료를 불활성 가스 분위기에서 열처리하여 준비되는 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 칼코겐 물질은, 황(S), 텔루륨(Te), 또는 셀레늄(Se) 중에서, 어느 하나인 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 칼코겐 물질은, 상기 탄소 전구체 물질의 무게 대비 10wt% 제공되는 것을 포함하는 음극 전극의 제조 방법.

청구항 8

탄소질(carbonaceous)을 갖는 복수의 미세 파이버가 번들로 제공된 메인 파이버를 포함하되,

상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 기공이 제공되고,

상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 칼코겐 작용기가 제공되고,

복수의 상기 메인 파이버가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 포함하는 음극 전극.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 메인 파이버의 표면 및 내부의 상기 기공은,

상기 메인 파이버 내에 형성된 제1 기공; 및

복수의 상기 메인 파이버의 사이 공간에 형성되고 상기 제1 기공보다 큰 제2 기공을 포함하는 음극 전극.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 상기 칼코겐 작용기는,

칼코겐 원소(S, Te, Se), 탄소, 또는 산소 중에서 적어도 어느 하나의 원소를 포함하는 것을 포함하는 음극 전극.

청구항 11

제 8항에 따른 상기 음극 전극;

상기 음극 전극 상에 배치되고 리튬을 포함하는 양극 전극; 및

상기 음극 전극과 상기 양극 전극 사이에 전해질을 포함하되,

충방전 사이클 수행 시, 상기 음극 전극 내에 상기 기공, 상기 칼코겐 작용기에 의해, CE(coulombic efficiency)값 및 안정성이 향상되는 것을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 음극 전극 내에 상기 기공은,
 상기 메인 파이버 내에 형성된 제1 기공; 및
 복수의 상기 메인 파이버의 사이 공간에 형성되고 상기 제1 기공보다 큰 제2 기공을 포함하되,
 충방전 사이클 수행 시,
 상기 제1 기공에서 리튬 이온의 흡장 및 탈리가 발생하고,
 상기 제2 기공은, 상기 전해질의 경로를 제공하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 13

제 12항에 있어서,
 충방전 사이클 수행시, 상기 음극 전극 내에 상기 칼코겐 작용기에 의해, Li_2CO_3 를 포함하는 부산물의 발생이 감소되는 것을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 네트워크 구조를 갖는 탄소 구조체를 포함하는 음극 전극 및 그 제조 방법에 관련된 것으로, 보다 상세하게는, 기공 및 칼코겐 작용기가 제공된 탄소 구조체를 포함하는 음극 전극 및 그 제조 방법에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 글로벌 이차전지 시장은 스마트폰 등 소형 IT기기가 초기 성장을 주도하였으나, 최근에는 전기차시장의 성장에 따라 차량용 이차전지 시장이 빠르게 성장하고 있다.

[0003] 차량용 이차 전지는 제품 표준화를 통한 대량생산 및 기술개발로 낮은 가격과 성능 안정화를 달성하면서 전기차 시장의 성장을 주도하고 있으며, 배터리 성능 개선으로 전기차의 한계라 지적되던 짧은 주행거리가 해결되면서 시장이 급격히 확대되고 있다.

[0004] 예를 들어, 대한민국 특허등록공보 10-1788232에는, 전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합제가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서, 유리전이온도(Tg)가 하기 제 2 바인더보다 낮은 제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 제 1 전극 합제층, 및 유리전이온도(Tg)가 상기 제 1 바인더보다 높은 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 1 전극 합제층 상에 코팅되어 있는 제 2 전극 합제층, 을 포함하고, 상기 제 1 바인더의 유리전이온도(Tg)는 15℃ 이하이고, 제 2 바인더의 유리전이온도(Tg)는 제 1 바인더의 유리 전이온도보다 높은 범위에서 10℃ 이상이며, 상기 제 2 바인더의 유리전이온도(Tg)는 제 1 바인더의 유리전이온도보다 높은 범위에서 10℃ 이상 내지 25℃ 미만이고, 상기 이차전지용 전극은 음극이고, 전극 활물질은 Si계 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록공보 10-1788232

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 충방전 시, 전기 전도성이 향상된 음극 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 충방전 시, CE(coulombic efficiency) 및 안정성이 향상된 음극 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 공정 비용이 절감된 음극 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 시간이 단축된 음극 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 대량 생산이 용이한 음극 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 음극 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 일 실시 예에 따르면, 상기 음극 전극의 제조 방법은, 탄소 전구체 물질을 준비하는 단계, 및 상기 탄소 전구체 물질에 칼코겐(chalcogen) 물질을 제공하고 열처리하여, 탄소 구조체를 제조하는 단계를 포함하되, 상기 탄소 전구체 물질은, 미세 파이버 및 복수의 상기 미세 파이버 번들(bundle)을 포함하는 메인 파이버를 포함하고, 복수의 상기 메인 파이버가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서, 상기 탄소 전구체 물질이 열분해 및 탄화되어, 탄소질(carbonaceous)을 갖는 탄소 구조체를 형성하는 것을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서, 상기 탄소 전구체 물질의 표면적이, 상기 칼코겐 물질에 의해 감소되는 것을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 탄소 전구체 물질에 상기 칼코겐 물질을 제공하고 열처리하는 과정에서, 복수의 상기 메인 파이버는, 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 유지하고, 상기 미세 파이버는, 상기 미세 파이버의 길이 방향으로 연장되고, 상기 미세 파이버 사이의 간격이 감소되는 것을 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 탄소 전구체 물질은, 셀룰로스(cellulose)를 포함하는 원재료를 불활성 가스 분위기에서 열처리하여 준비되는 것을 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 칼코겐 물질은, 황(S), 텔루륨(Te), 또는 셀레늄(Se) 중에서, 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 칼코겐 물질은, 상기 탄소 전구체 물질의 무게 대비 10wt% 제공되는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 음극 전극을 제공한다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 상기 음극 전극은, 탄소질(carbonaceous)을 갖는 복수의 미세 파이버가 번들로 제공된 메인 파이버를 포함하되, 상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 기공이 제공되고, 상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 칼코겐 작용기가 제공되고, 복수의 상기 메인 파이버가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 메인 파이버의 표면 및 내부의 상기 기공은, 상기 메인 파이버 내에 형성된 제1 기공, 및 복수의 상기 메인 파이버의 사이 공간에 형성되고 상기 제1 기공보다 큰 제2 기공을 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 상기 칼코겐 작용기는, 칼코겐 원소(S, Te, Se), 탄소, 또는 산소 중에서 적어도 어느 하나의 원소를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 상술된 음극 전극이 삽입된 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0025] 일 실시 예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는 상술된 음극 전극, 상기 음극 전극 상에 배치되고 리튬을 포함하는 양극 전극, 및 상기 음극 전극과 상기 양극 전극 사이에 전해질을 포함하되, 충방전 사이클 수행 시, 상기 음극 전극 내에 상기 기공, 상기 칼코겐 작용기에 의해, CE(coulombic efficiency)값 및 안정성이 향상되는 것

을 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시 예에 따르면, 상기 음극 전극 내에 상기 기공은, 상기 메인 파이버 내에 형성된 제1 기공, 및 복수의 상기 메인 파이버의 사이 공간에 형성되고 상기 제1 기공보다 큰 제2 기공을 포함하되, 충방전 사이클 수행 시, 상기 제1 기공에서 리튬 이온의 흡장 및 탈리가 발생하고, 상기 제2 기공은, 상기 전해질의 경로를 제공하는 것을 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시 예에 따르면, 충방전 사이클 수행시, 상기 음극 전극 내에 상기 칼코젠 작용기에 의해, Li_2CO_3 를 포함하는 부산물의 발생이 감소되는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법은, 탄소 전구체 물질을 준비하는 단계, 및 상기 탄소 전구체 물질에 칼코젠 물질을 제공하고 열처리하여, 탄소 구조체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 이에 따라서, 상기 탄소 구조체는, 상기 탄소 전구체 물질에 의해, 탄소질을 갖는 복수의 미세 파이버가 번들 형태로 제공된 메인 파이버를 포함할 수 있다. 또한, 상기 탄소 구조체는, 상기 메인 파이버가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 가질 수 있다. 그리고, 상기 탄소 구조체의 상기 메인 파이버의 표면 및 내부에 제1 기공, 상기 제1 기공의 크기보다 큰 제2 기공 및, 칼코젠 작용기가 제공될 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시 예에 따른 상기 탄소 구조체를 음극 전극으로 이용하여 리튬 이차 전지가 제조될 수 있다. 상기 리튬 이차 전지를 장시간 충방전 사이클을 수행하는 경우, 상기 음극 전극 내에 상기 제2 기공에 의해, 전해질을 용이하게 수용하는 경로가 제공되고, 상기 음극 전극 내에 상기 제1 기공에서, 리튬 이온의 흡장 및 탈착이 용이하게 발생될 수 있다. 그리고, 상기 음극 전극 내에 상기 칼코젠 작용기에 의해, 리튬 이온이 리튬 금속으로 균일하게 그리고 용이하게 형성될 뿐만 아니라, 리튬 금속이 리튬 이온으로 가역적으로 그리고 용이하게 전환될 수 있다. 또한, 상기 칼코젠 작용기에 의해, 상기 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서, 전자가 제공되어 상기 음극 전극의 전도 전도성이 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 칼코젠 작용기에 의해, 상기 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서, 상기 음극 전극의 구조적 안정성이 향상될 수 있고, Li_2CO_3 를 포함하는 부산물의 발생이 감소될 수 있다.

[0031] 이에 따라서, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 음극 전극(상기 탄소 구조체)이 삽입된 상기 리튬 이차 전지는, 장시간 충방전 사이클을 수행하는 동안, 상기 음극 전극의 상기 메인 파이버 표면 및 내부에 제공되는 상기 제1 기공, 상기 제2 기공, 및 상기 칼코젠 작용기에 의해, CE(coulombic efficiency) 및 안정성이 향상되는 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법에서 탄소 전구체 물질을 준비하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법에서 탄소 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 탄소 전구체 물질 및 탄소 구조체의 미세 파이버 및 메인 파이버를 비교 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 본 발명의 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 SEM으로 촬영한 사진이다.

도 6은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 XRD 및 Raman spectra로 분석한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체의 표면적 및 기공의 크기 분포를 분석한 그래프이다.

도 8 내지 도 10은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 XPS로 분석한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 방전 과정에서 LMNO(lithium metal nucleation overpotential) 값을 측정한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 C-rate 별 areal capacity를 측정한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)으로 측정한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 CE(coulombic efficiency) 값을 측정한 그래프이다.

도 15 내지 도 16은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 충방전 사이클을 수행한 후, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 음극 전극을 XPS로 분석한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 장시간 충방전에 대한 안정성을 비교한 그래프이다.

도 18은 실험 예 4 및 실험 예 5에 따른 리튬 이차 대칭 전지의 장시간 충방전 사이클에 대한 안정성을 비교하기 위한 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 초기 상태 및 충방전 시 음극 전극 내에 메인 파이버의 표면을 촬영한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0034] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0035] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성 요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0036] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0037] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법에서 탄소 전구체 물질을 준비하는 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 음극 전극의 제조 방법에서 탄소 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 탄소 전구체 물질 및 탄소 구조체의 미세 파이버 및 메인 파이버를 비교 설명하기 위한 도면이다.
- [0040] 도 1, 도 2, 및 도 4를 참조하면, 원재료(102)를 열처리하여 탄소 전구체 물질(100)이 준비된다(S110).
- [0041] 일 실시 예에 따르면, 상기 원재료(102)를 불활성 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 탄소 전구체 물질(100)이 준비될 수 있다. 예를 들어, 불활성 가스는, 질소 가스일 수 있다. 예를 들어, 불활성 가스의 공급량은, 200ml/min일 수 있다. 예를 들어, 열처리 온도는, 180℃일 수 있다. 예를 들어, 열처리 시간은 6시간 일 수 있

다. 예를 들어, 상기 원재료(102)는, 셀룰로스(cellulose)를 포함할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 상기 원재료(102)는, 뽕나무(mulberry tree)를 이용하여 제조된 한지일 수 있다.

[0042] 보다 구체적으로, 상기 원재료(102)는, 셀룰로스 분자 내에 셀룰로스 링(cellulose)을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 셀룰로스 링은, 물 분자를 포함할 수 있다. 상기 셀룰로스 링에 25℃ 내지 150℃의 온도가 제공되는 경우, 상기 셀룰로스 링의 물 분자가 탈수화(dehydration)될 수 있다. 이로 인해, 탈수화된 상기 셀룰로스 링은, 상기 셀룰로스 분자 내에, 탄소 이중 결합을 형성할 수 있다. 이에 따라서, 상기 셀룰로스 분자는, 상기 온도보다 높은 온도에서도, 안정된 구조를 유지할 수 있다. 따라서, 상기 셀룰로스 분자 내에 탄소 원자 소스의 손실이 방지될 수 있다.

[0043] 이와 달리, 상기 온도에서 상기 셀룰로스 링에 물 분자가 잔존하는 경우, 상기 셀룰로스 링은, 150℃ 내지 240℃의 온도에서, 열 붕괴 될 수 있다. 이에 따라서, 상기 셀룰로스 분자는, 상기 온도보다 높은 온도에서, 불안정한 구조를 가질 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 셀룰로스 링의 열 붕괴에 의해, 상기 셀룰로스 분자 내에 탄소 원자 소스가 손실될 수 있다.

[0044] 하지만, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 탄소 전구체 물질(100)을 준비 방법은, 상기 원재료(102) 내에 상기 셀룰로스 링의 물 분자가 실질적으로 완전히 탈수화되는 상기 열처리 온도 및 상기 열처리 시간을 제공할 수 있다. 이에 따라서, 상기 탄소 전구체 물질(100)은, 안정적인 구조의 상기 셀룰로스 분자를 포함할 수 있다. 따라서, 상기 탄소 전구체 물질(100)을 상기 열처리 온도보다 높은 온도에서 열처리하여 탄화시키는 경우, 생성되는 탄소 구조체(300) 내에 탄소 분자의 탄소질(carbonaceous)이 향상되고, 상기 탄소 분자의 밀도가 증가될 수 있다.

[0045] 그리고, 상기 탄소 전구체 물질(100)은, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 탄소 전구체 물질(100) 내에 미세 파이버(110)를 포함하고, 복수의 상기 미세 파이버(110)가 응집된 형태 즉, 번들(bundle) 형태로 제공된 메인 파이버(120)를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 메인 파이버(120) 및 상기 미세 파이버(110)는, 상기 셀룰로스 분자를 포함하는 결정질(crystalline) 구조일 수 있다. 그리고, 상기 탄소 전구체 물질(100)은, 상기 메인 파이버(120)가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 가질 수 있다.

[0046] 도 1, 도 3, 및 도 4를 참조하면, 상기 탄소 전구체 물질(100)에 칼코겐 물질(200)을 제공하고 열처리하여, 상기 탄소 구조체(300)가 제조된다(S120).

[0047] 일 실시 예에 따르면, 상기 탄소 전구체 물질(100)에 상기 칼코겐 물질(200)을 제공하고, 열처리 온도까지 승온한 후, 상기 탄소 전구체 물질(100) 및 상기 칼코겐 물질(200)이 열처리될 수 있다. 예를 들어, 상기 칼코겐 물질(200)은, 황(S), 텔루륨(Te), 또는 셀레늄(Se) 중에서, 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 칼코겐 물질(200, 예를 들어 황)은, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 무게 대비 10wt% 제공될 수 있다. 예를 들어, 열처리 온도는, 800℃일 수 있다. 예를 들어, 승온 속도는, 10℃/min일 수 있다.

[0048] 이 경우, 상기 탄소 전구체 물질(100) 내에, 상기 미세 파이버(110) 및 상기 메인 파이버(120)는, 열처리에 의해 열분해 및 탄화될 수 있다. 이에 따라서, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 미세 파이버(310) 및 메인 파이버(120)는, 탄소질을 가질 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 열처리 시, 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 상기 미세 파이버(110) 및 상기 메인 파이버(120) 내에 상기 셀룰로스 분자가 열분해 및 탄화될 수 있다. 이에 따라서, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 상기 미세 파이버(320) 및 상기 메인 파이버(310)는, 상기 탄소 분자를 포함하는 비정질(amorphous) 결정 구조를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 메인 파이버(320) 및 상기 미세 파이버(320) 내에 상기 탄소 분자는 pseudo-2D-structured 구조의 탄소 단위체가 랜덤하게 응집된 형태일 수 있다.

[0049] 그리고, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 열처리 시, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 상기 미세 파이버(110)는 길이 방향으로 연장되고, 상기 미세 파이버(110)의 사이 간격은 감소될 수 있다. 이로 인해, 생성되는 상기 탄소 구조체(300) 내에 상기 미세 파이버(320)는, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 상기 미세 파이버(110)보다, 조밀한 구조를 가질 수 있다. 하지만, 복수의 미세 파이버(320)가 응집된 형태 즉, 번들 형태로 제공된 상기 메인 파이버(320)는, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 상기 메인 파이버(110)의 형상을 실질적으로 유지할 수 있다. 이에 따라서, 상기 탄소 구조체(300)의 구조는, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 구조인 3차원 네트워크 구조를 유지할 수 있다.

[0050] 그리고, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 열처리 시, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 상기 메인 파이버(320)의 표면 및 내부에 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은, 제1 기공 및 제2 기공을 포함할 수 있다. 상기 제1 기공

은 상기 메인 파이버(320)의 내에 형성될 수 있다. 그리고, 상기 제2 기공은 복수의 상기 메인 파이버(320) 사이 공간에 형성될 수 있다. 또한, 상기 제1 기공은, 상기 제2 기공보다 크기가 작을 수 있다. 구체적으로, 상기 1 기공의 크기는, 1nm 내지 100nm일 수 있다.

[0051] 또한, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 열처리 시, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 표면적은, 상기 탄소 전구체 물질(100)에 상기 칼코겐 물질(200)을 제공하지 않고 열처리한 경우보다, 낮을 수 있다. 즉, 상기 칼코겐 물질(200)의 첨가에 의해, 상기 탄소 구조체(300)의 표면적이 감소될 수 있다. 또한, 상기 탄소 전구체 물질(100)에 제공되는 상기 칼코겐 물질(200)의 함량에 의해, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 표면적이 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 칼코겐 물질(200)의 함량이 높을수록, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 표면적이 감소될 수 있다. 이와 달리, 상기 칼코겐 물질(200)의 함량이 낮을수록, 생성되는 상기 탄소 구조체(300)의 표면적은 증가될 수 있다. 하지만, 본 발명의 실시 예에 따라 상기 칼코겐 물질(200)의 함량은, 상기 탄소 전구체 물질(100) 대비 10wt% 제어될 수 있다. 이에 따라서, 상기 탄소 구조체(300)는, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 기준으로, $340\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 표면적을 가질 수 있다.

[0052] 뿐만 아니라, 상기 탄소 전구체 물질(100)의 열처리 시, 상기 탄소 전구체 물질(100)을 열처리 하기 전에 제공되는 상기 칼코겐 물질(200)에 의해, 상기 탄소 구조체(300)의 상기 메인 파이버(320)의 표면 및 내부에, 칼코겐 작용기가 생성될 수 있다. 예를 들어, 상기 칼코겐 물질(200)이 황인 경우, 상기 메인 파이버(320)의 표면 및 내부에 생성되는 상기 칼코겐 작용기는, O 작용기, S 및 C를 포함하는 작용기, 또는 S 및 O를 포함하는 작용기 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명의 실시 예에 따른 상기 탄소 구조체(300)는, 상술한 바와 같이, 탄소질을 갖는 복수의 상기 미세 파이버(310)가 번들 형태로 제공된 상기 메인 파이버(320)를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 탄소 구조체(300)는, 상기 메인 파이버(320)가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 탄소 구조체(300)의 상기 메인 파이버(320)의 표면 및 내부에 상기 제1 기공 및 상기 제1 기공의 크기보다 큰 상기 제2 기공이 제공되고, 상기 칼코겐 작용기가 제공될 수 있다.

[0054] 상기 탄소 구조체(300) 내에 상기 제1 기공에서는, 후술되는 바와 같이, 상기 제1 기공으로 인해 표면적이 증가되어, 리튬 이온의 흡장 및 탈리가 용이하게 발생될 수 있다. 그리고, 상기 제2 기공은, 후술되는 바와 같이, 상기 제2 기공으로 인해 전해질과의 접촉 면적이 증가되어, 전해질을 용이하게 수용하는 경로를 제공할 수 있다.

[0055] 상기 탄소 구조체(300) 내에 상기 칼코겐 작용기는, 후술되는 바와 같이, 리튬 금속의 핵이 생성되는 활성화 에너지를 감소시켜, 리튬 이온이 리튬 금속으로 균일하게 그리고 용이하게 생성될 뿐만 아니라, 리튬 금속이 리튬 이온으로, 가역적으로 그리고 용이하게 전환될 수 있다. 그리고, 상기 칼코겐 작용기는, 후술되는 바와 같이, 전자를 공급하여, 상기 탄소 구조체(300)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 칼코겐 작용기는, 후술되는 바와 같이, 전기 화학 반응에 대해 안정성을 가질 수 있다.

[0057] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 탄소 구조체를 음극 전극으로 이용하여 리튬 이차 전지가 제조될 수 있다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 이차 전지의 구조 및 특성이 설명된다.

[0058] 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명된 본 발명의 실시 예에 따른 탄소 구조체(300)가 제공된다.

[0059] 상기 탄소 구조체(300)는, 상술된 바와 같이, 탄소질을 갖는 복수의 미세 파이버(310)가 번들 형태로 제공된 메인 파이버(320)를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 탄소 구조체(300)는, 상기 메인 파이버(320)가 서로 랜덤하게 교차된 3차원 네트워크 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 메인 파이버(320)의 표면 및 내부에, 제1 기공 및 상기 제1 기공의 크기보다 큰 제2 기공이 제공되고, 칼코겐 작용기가 제공될 수 있다.

[0060] 리튬 이차 전지는, 상기 탄소 구조체(300, 이하 음극 전극), 상기 음극 전극(300) 상에 배치되고 리튬을 포함하는 양극 전극, 및 상기 음극 전극 및 상기 양극 전극 사이에 전해질을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 리튬 이차 전지를 장시간 충방전 사이클을 수행하는 경우, 상술된 바와 같이, 상기 음극 전극(300) 내에 상기 제2 기공에 의해, 상기 전해질을 용이하게 수용하는 경로가 제공되고, 상기 제1 기공에서, 상기 전해질 내에 리튬 이온의 흡장 및 탈착이 용이하게 발생될 수 있다. 그리고, 상기 칼코겐 작용기에 의해, 리튬 이온이 리튬 금속으로 균일하게 그리고 용이하게 형성될 뿐만 아니라, 리튬 금속이 리튬 이온으로 가역적으로 그리고 용이하게 전환될 수 있다. 또한, 상기 칼코겐 작용기에 의해, 상기 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서, 전자가 제

공되어 상기 음극 전극(300)의 전도 전도성이 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 칼코겐 작용기에 의해, 상기 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서, 상기 음극 전극(300)의 구조적 안정성이 향상될 수 있고, Li_2CO_3 를 포함하는 부산물의 발생이 감소될 수 있다.

[0062] 이에 따라서, 본 발명의 실시 예에 따른 상기 음극 전극(300)을 포함한 상기 리튬 이차 전지는, 장시간 충방전 사이클을 수행하는 동안, 상기 음극 전극(300)의 상기 메인 파이버(320) 표면 및 내부에 제공되는 상기 제1 기공, 상기 제 2 기공, 및 상기 칼코겐 작용기에 의해, CE(coulombic efficiency) 및 안정성이 향상되는 특성을 가질 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 탄소 구조체(음극 전극)를 이용한 리튬 이차 전지의 구체적인 실험 예, 및 특성 평가가 설명된다.

[0066] 실험 예 1에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 제조 방법

[0067] 탄소 전구체 물질로 MP(mulberry paper)를 튜브 퍼니스에 제공하고 질소 분위기(N_2 flow 200mL min^{-1})에서 열처리(180°C , 6시간)하여 준비하였다. 그리고, 튜브 퍼니스의 온도를 800°C 까지 승온($10^\circ\text{C min}^{-1}$)한 후, 상기 MP를 2시간 열처리하고, 상온으로 자연 냉각하고, 에탄올 및 증류수로 세척하여 탄소 구조체를 제조하였다.

[0068] 음극 전극으로 상기 탄소 구조체, 양극 전극으로 리튬 호일, 분리막으로 유리 섬유 여과지(glass microfiber filter), 전해질 염으로 LiTFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 전해질 용매로 DOL(1,3-dioxolane), DME(1,2-dimethoxyethane), 및 LiNO_3 를 준비하였다.

[0069] 상기 DOL 및 상기 DME를 1:1 비율(vol%)로 혼합하고, 상기 DOL 및 상기 DME의 전체 무게 대비 2wt%의 상기 LiNO_3 를 제공하여 혼합 용매를 제조하였다. 그리고, 상기 혼합 용매에 상기 LiTFSI 1M을 제공하여 전해질을 제조하였다.

[0070] 이후, Ar 가스 분위기의 글로브 박스에서, 상기 음극 전극, 상기 양극 전극, 및 상기 분리막을 조립하고, 상기 전해질을 주입하여, 리튬 이차 반쪽 전지를 제조하였다.

[0072] 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 제조 방법

[0073] 튜브 퍼니스에서 MP를 준비한 후, 튜브 퍼니스의 온도를 800°C 까지 승온하기 전에, 상기 MP에 칼코겐 물질인 황을 상기 MP의 무게 대비 10wt% 제공하는 것을 제외하고, 실험 예 1과 동일한 방법으로 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를 제조하였다.

[0075] 실험 예 3에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 제조 방법

[0076] 음극 전극으로 구리 호일을 사용한 것을 제외하고, 실험 예 1과 동일한 방법으로, 실험 예 3에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를 제조하였다.

[0078] 실험 예 4에 따른 리튬 이차 대칭 전지의 제조 방법

[0079] 실험 예 1에 따라 제조된 음극 전극 한 쌍을 이용하여, 실험 예 4에 따른 리튬 이차 대칭 전지를 제조하였다.

[0080]

[0081] 실험 예 5에 따른 리튬 이차 대칭 전지의 제조 방법

[0082] 실험 예 2에 따라 제조된 음극 전극 한 쌍을 이용하여, 실험 예 5에 따른 리튬 이차 대칭 전지를 제조하였다.

- [0084] 도 5는 본 발명의 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 SEM으로 촬영한 사진이다.
- [0085] 도 5를 참조하면, 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 배율을 달리하여 촬영하였다.
- [0086] 도 5에서 알 수 있듯이, 상기 탄소 구조체 내에 복수의 미세 파이버가 번들로 메인 파이버를 형성하는 것을 알 수 있고, 복수의 메인 파이버가 서로 교차되어 3차원 네트워크 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 도 6은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 XRD 및 Raman spectra로 분석한 그래프이다.
- [0089] 도 6을 참조하면, 도 6의 (a)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 XRD로 분석하였고, 도 6의 (b)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체를 Raman spectra로 분석하였다.
- [0090] 도 6에서 알 수 있듯이, 도 6의 (a)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 graphite(002) peak의 R 값이, 각각 1.12, 1.13인 것을 알 수 있다.
- [0091] 그리고, 도 6의 (b)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 D band 및 G band의 세기 비율은, 각각 1.46, 1.47인 것을 알 수 있다.
- [0092] 따라서, 탄소 구조체의 제조 과정에서 칼코겐 물질인 황이 제공되는 경우, 생성되는 탄소 구조체의 미세 구조가 상이해지는 것을 알 수 있다.
- [0094] 도 7은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체의 표면적 및 기공의 크기 분포를 분석한 그래프이다.
- [0095] 도 7을 참조하면, 도 7의 (a)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체의 표면적을 질소 기체의 흡착/탈착 등온선으로 측정하였고, 도 7의 (b)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 기공의 크기 분포를 측정하였다.
- [0096] 도 7에서 알 수 있듯이, 도 7의 (a)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 질소 흡착/탈착 양은, 대기압이 증가할수록 선형 형태로 증가되는 것을 알 수 있다. 또한, BET(Brunauer-Emmett-Teller)기준으로, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 표면적은, 각각 $370\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $340\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 것을 알 수 있다.
- [0097] 도 7의 (b)에서, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체의 기공의 크기 분포는, 1nm 내지 100nm 인 것을 알 수 있고, 약 2nm의 기공이 가장 많은 부피를 차지하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0098] 따라서, 탄소 구조체 제조 과정에서 칼코겐 물질인 황이 제공되는 경우, 칼코겐 물질이 제공되지 않은 경우에 비해, 탄소 구조체의 표면적만 감소되고, 탄소 구조체의 기공의 형태 및 기공의 크기 분포는 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0100] 도 8 내지 도 10은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 XPS로 분석한 그래프이다.
- [0101] 도 8을 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 탄소 구조체를 C 1s spectrum으로 분석하였고, 도 9를 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체를 O 1s spectrum으로 분석하였고, 도 10을 참조하면, 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체를 S 2p spectrum으로 분석하였다.
- [0102] 도 8에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체에 C=C(284.4 eV), C-C(284.7 eV), C-O(286.0 eV), C=O(589.8 eV)의 작용기가 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0103] 도 9에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체에 C=O, C-O 작용기가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체에 S-O_x(534.2 eV) 작용기가 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0104] 도 10에서 알 수 있듯이, 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체에, C-SO₂, C-SO₃, C-SO₄ 결합이 존재하는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라, C-S-C (163.5 eV), C=S (164.6 eV) 결합이 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0105] 도 8 내지 도 10에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체 내에 C 및 O를 포함하는

작용기의 비율은, 각각 0.14 및 0.13인 것을 알 수 있고, 실험 예 2에 따른 상기 탄소 구조체 내에 S 및 C를 포함하는 작용기의 비율은 0.05인 것을 알 수 있다.

[0106] 따라서, 탄소 구조체 제조 과정에서 칼코겐 물질로 황을 제공하는 경우, 생성되는 탄소 구조체는, 칼코겐 작용기인 O 작용기, S 및 C를 포함하는 작용기, S 및 O를 포함하는 작용기를 갖는 것을 알 수 있다. 이로 인해, 상기 칼코겐 작용기를 갖는 탄소 구조체를 음극 전극으로 이용하여 리튬 이차 전지를 제조 시, 상기 리튬 이차 전지의 장시간 충방전 사이클에 대해 안정성 및 전기 전도성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0108] 도 11은 본 발명의 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 방전 과정에서 LMNO(litium metal nucleation overpotential) 값을 측정한 그래프이다.

[0109] 도 11을 참조하면, 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 초기 방전 과정의 LMNO 값을 galvanostatic deposition profile로 측정하였다.

[0110] 도 11에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 내지 실험 예 3에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 LMNO 값은, 각각 8.4 mV, 6.0 mV, 19.6mV인 것을 알 수 있다.

[0111] 따라서, 리튬 이차 반쪽 전지 내에 음극 전극(탄소 구조체)이 칼코겐 작용기(S 및 C를 포함하는 작용기, S 및 O를 포함하는 작용기, O작용기)를 갖는 경우, 리튬 금속의 핵이 균일하고 그리고 용이하게 생성되는 것을 알 수 있다.

[0113] 도 12는 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 C-rate 별 areal capacity를 측정한 그래프이다.

[0114] 도 12를 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를 0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2} 의 C-rate에서, galvanostatic deposition/dissolution profile로 areal capacity를 측정하였다.

[0115] 도 12에서 알 수 있듯이, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2} 에서, 안정적인 areal capacity 값을 갖는 것을 알 수 있다.

[0117] 도 13은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)으로 측정한 그래프이다.

[0118] 도 13을 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 충방전 사이클(1회, 50회) 수행 후, 표면 저항(R_f) 및 전하 이동 저항(R_c) 값을 측정하였다.

[0119] 도 13에서 알 수 있듯이, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 1회 충방전 사이클 수행 후, R_f 및 R_c 값이 각각 10Ω , 6Ω 인 것을 알 수 있다. 그리고, 50회 충방전 사이클을 수행한 후에도, R_f 및 R_c 값이 실질적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 따라서, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 충방전 사이클 수행 시, SEI layer 및 리튬 이온의 흡착/탈리가 안정적인 것을 알 수 있다.

[0120] 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 1회 충방전 사이클 수행 후, R_f 및 R_c 값이 10Ω , 6Ω 인 것을 알 수 있다. 하지만, 50회 충방전 사이클을 수행한 후에는, R_f 및 R_c 값이, 6Ω , 17Ω 으로 변화되는 것을 알 수 있다. 따라서, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 실험 예 2에 비해, 충방전 사이클 수행 시, SEI layer 및 리튬 이온의 흡착/탈리가 불안정한 것을 알 수 있다.

[0122] 도 14는 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 CE(coulombic efficiency) 값을 측정한 그래프이다.

[0123] 도 14를 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지(10 cell 이상)의 평균 CE 값을, C-rate

별(0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2})로 100회 충방전 사이클을 수행한 후, 측정하였다.

- [0124] 도 14에서 알 수 있듯이, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 1.0 mAcm^{-2} 에서 98.7%으로 가장 높은 평균 CE값을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2} 에서, 97.3% 내지 98.7%의 평균 CE 값을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0125] 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 1.0 mAcm^{-2} 에서 99.3%으로 가장 높은 평균 CE값을 갖는 것을 알 수 있다. 그리고, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2} 에서, 98.8% 내지 98.6%의 평균 CE값을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0126] 이에 따라서, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지가, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지보다, 1.0 mAcm^{-2} 에서, 높은 평균 CE값을 갖는 것을 알 수 있고, 0.2 mAcm^{-2} 내지 5.0 mAcm^{-2} 에서도, 실험 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 평균 CE 값이 높은 것을 알 수 있다.
- [0127] 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 평균 CE값이 높은 요인은, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 음극 전극 내에 칼코겐 작용기에 의해 기인된 것으로 해석될 수 있다.
- [0129] 도 15 내지 도 16은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 충방전 사이클을 수행한 후, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 음극 전극을 XPS로 분석한 그래프이다.
- [0130] 도 15를 참조하면, 도 15의 (a)는, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지를 110회 충방전 사이클을 수행한 후, 상기 리튬 이차 반쪽 전지 내에 음극 전극을 C 1s spectrum으로 분석한 그래프이고, 도 15의 (b)는, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지를 110회 충방전 사이클을 수행한 후, 상기 리튬 이차 반쪽 전지 내에 음극 전극을 O 1s spectrum으로 분석한 그래프이다.
- [0131] 도 16을 참조하면, 도 16의 (a)는, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지를 110회 충방전 사이클을 수행한 후, 상기 리튬 이차 반쪽 전지 내에 음극 전극을 C 1s spectrum으로 분석한 그래프이고, 도 16의 (b)는, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지를 110회 충방전 사이클을 수행한 후, 상기 리튬 이차 반쪽 전지 내에 음극 전극을 O 1s spectrum으로 분석한 그래프이다.
- [0132] 도 15 및 도 16에서 알 수 있듯이, C 1s spectrum에서 실험 예 2에 따른 상기 음극 전극이, 실험 예 1에 따른 상기 음극 전극보다, C-O 및 Li_2CO_3 의 비율이 높은 것을 알 수 있다.
- [0133] 그리고, O 1s spectrum에서 실험 예 1에 따른 상기 음극 전극이, 실험 예 2에 따른 상기 음극 전극보다, C-O 및 Li_2CO_3 비율이 높은 것을 알 수 있다. 또한, 실험 예 2에 따른 상기 음극 전극의 Li_2CO_3 비율이, 실험 예 1보다, 현저하게 낮은 것을 알 수 있다.
- [0134] 따라서, 리튬 이차 전지 내에 음극 전극(탄소 구조체)이 칼코겐 작용기를 포함하는 경우, 리튬 이차 전지의 충방전 사이클 수행 시, 칼코겐 작용기에 의해 부반응이 억제되어, 안정성이 향상될 수 있다.
- [0136] 도 17은 본 발명의 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 장시간 충방전에 대한 안정성을 비교한 그래프이다.
- [0137] 도 17을 참조하면, 실험 예 1 및 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지를, cut off capacity 5.0 mAhcm^{-2} , areal current density 5.0 mAcm^{-2} , galvanostatic deposition/dissolution profile 조건으로, 충방전 사이클을 수행하였다.
- [0138] 도 17에서 알 수 있듯이, 실험 예 1에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 약 150사이클까지 CE 값(98.9%)이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 이와 달리, 실험 예 2에 따른 상기 리튬 이차 반쪽 전지는, 약 600 사이클 이상까지 CE 값(99.4%)이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0139] 따라서, 리튬 이차 반쪽 전지의 음극 전극에 칼코겐 작용기를 포함하는 경우, 장시간 충방전 사이클에 대한 전

기 전도성 및 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.

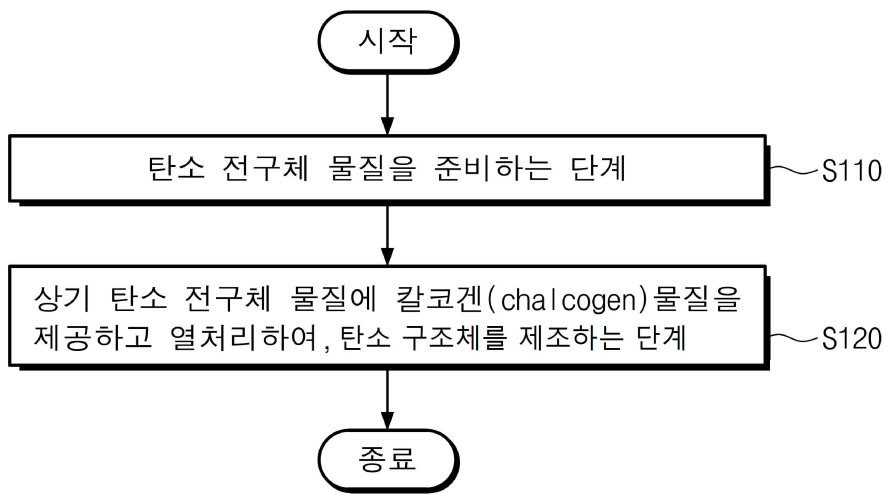
- [0141] 도 18은 실험 예 4 및 실험 예 5에 따른 리튬 이차 대칭 전지의 장시간 충방전 사이클에 대한 안정성을 비교하기 위한 그래프이다.
- [0142] 도 18을 참조하면, 실험 예 4 및 실험 예 5에 따른 리튬 이차 대칭 전지는, 리튬 금속(5.0 mAh cm^{-2})을 포함하고, cut off capacity 3.0 mAh cm^{-2} , areal current density 2.0 mA cm^{-2} , galvanostatic deposition/dissolution profile 조건으로 장시간 충방전 사이클을 수행하였다.
- [0143] 도 18에서 알 수 있듯이, 실험 4에 따른 상기 리튬 이차 대칭 전지는 약 300 사이클까지 안정적으로 구동되는 것을 알 수 있다. 이와 달리, 실험 예 5에 따른 상기 리튬 이차 대칭 전지는 약 600 사이클까지 안정적으로 구동되는 것을 알 수 있다.
- [0144] 따라서, 리튬 이차 반쪽 전지의 음극 전극에 칼코겐 작용기를 포함하는 경우, 장시간 충방전 사이클에 대한 전기 전도성 및 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0146] 도 19는 본 발명의 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 초기 상태 및 충방전 시 음극 전극 내에 메인 파이버의 표면 촬영한 SEM 사진이다.
- [0147] 도 19를 참조하면, 도 19의 (a)는, 실험 예 2에 따른 리튬 이차 반쪽 전지의 초기 상태에서, 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 음극 전극 내에 메인 파이버의 단면을 촬영한 사진이고, 도 19의 (b)는, 3 mAh cm^{-2} 조건으로 상기 리튬 이차 반쪽 전지 방전 시, 상기 메인 파이버의 단면을 촬영한 사진이고, 도 19의 (c)는, 5 mAh cm^{-2} 조건으로 상기 리튬 이차 반쪽 전지 방전 시, 상기 메인 파이버의 단면을 촬영한 사진이고, 도 19 (d)는 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 충전 시, 상기 메인 파이버의 단면을 촬영한 사진이다.
- [0148] 도 19에서 알 수 있듯이, 상기 리튬 이차 반쪽 전지의 방전 시, areal capacity가 증가할수록, 상기 메인 파이버의 기공에 생성되는 리튬 금속 입자의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 메인 파이버의 기공에서 리튬 이온의 흡착 및 탈리가 가역적으로 발생하는 것을 알 수 있다.
- [0150] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

부호의 설명

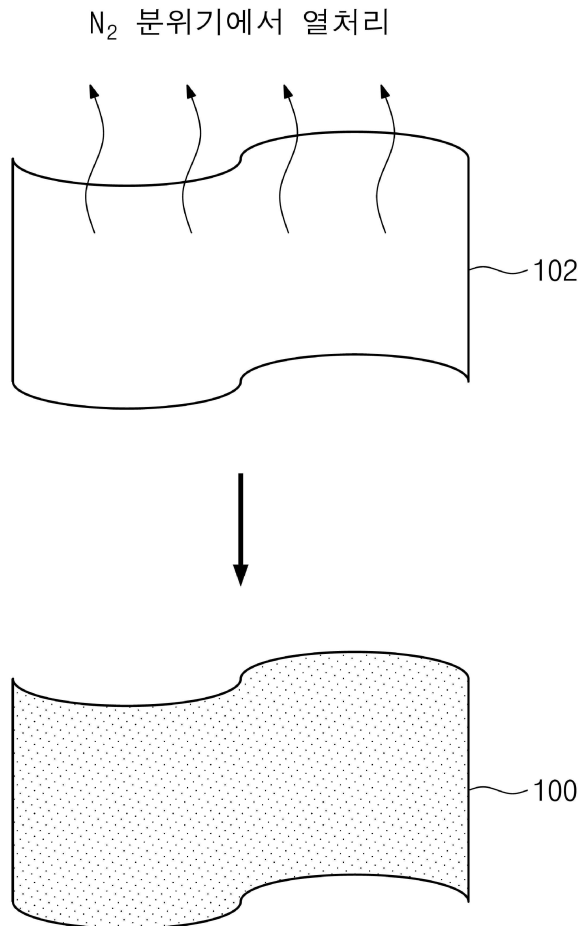
- [0151] 102: 원재료
- 100: 탄소 전구체 물질
- 110: 미세 파이버
- 120: 메인 파이버
- 200: 칼코겐 물질
- 300: 탄소 구조체
- 310: 미세 파이버
- 320: 메인 파이버

도면

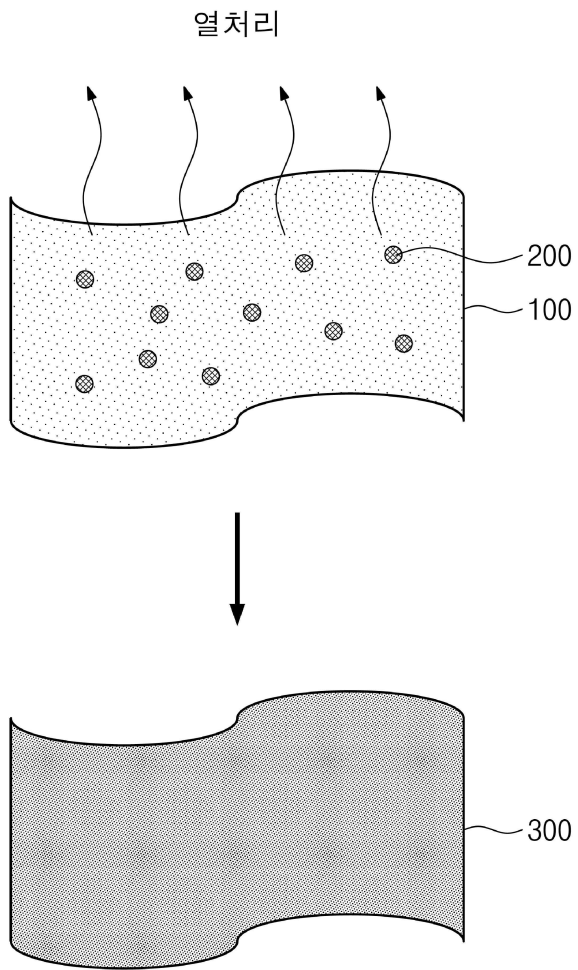
도면1



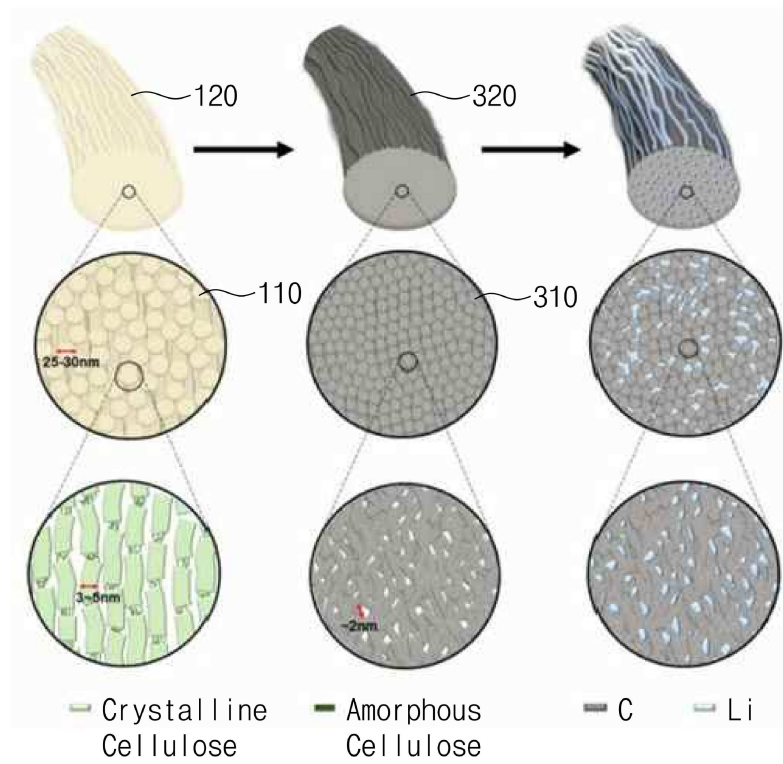
도면2



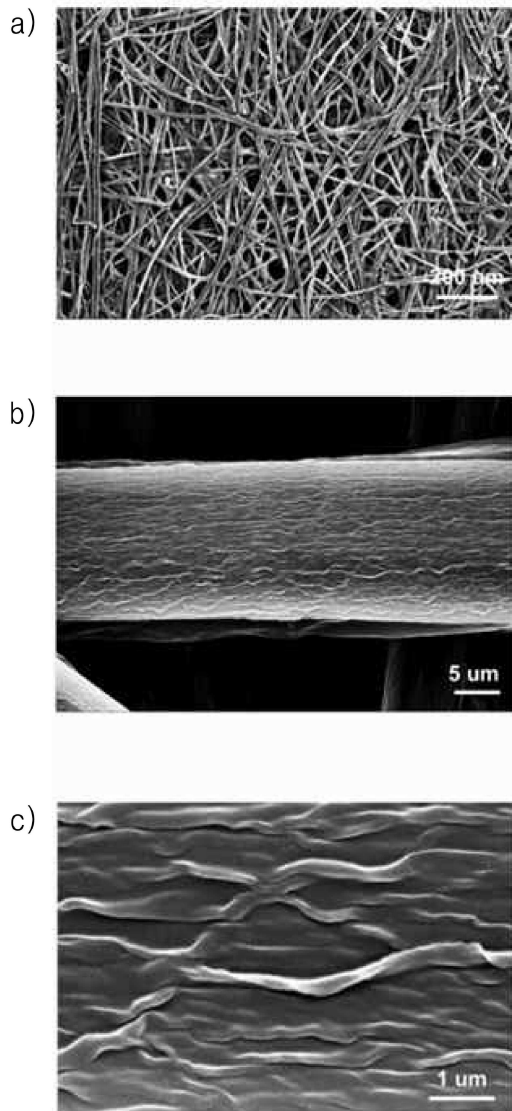
도면3



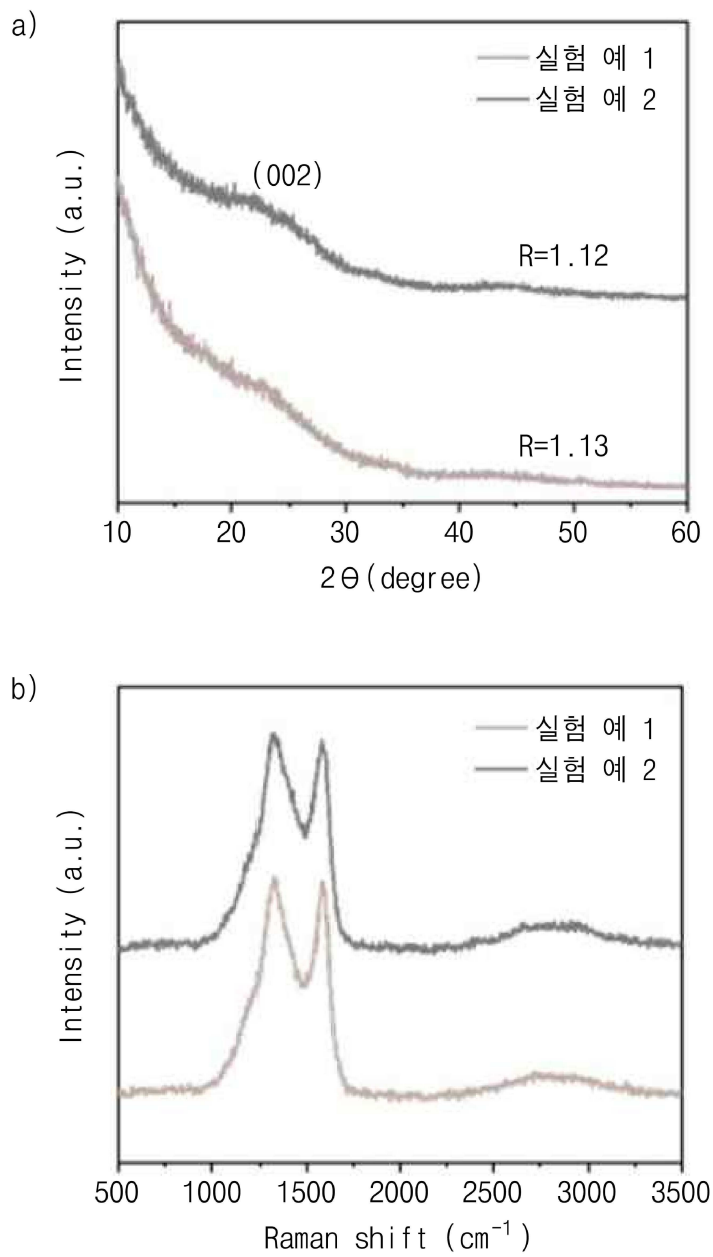
도면4



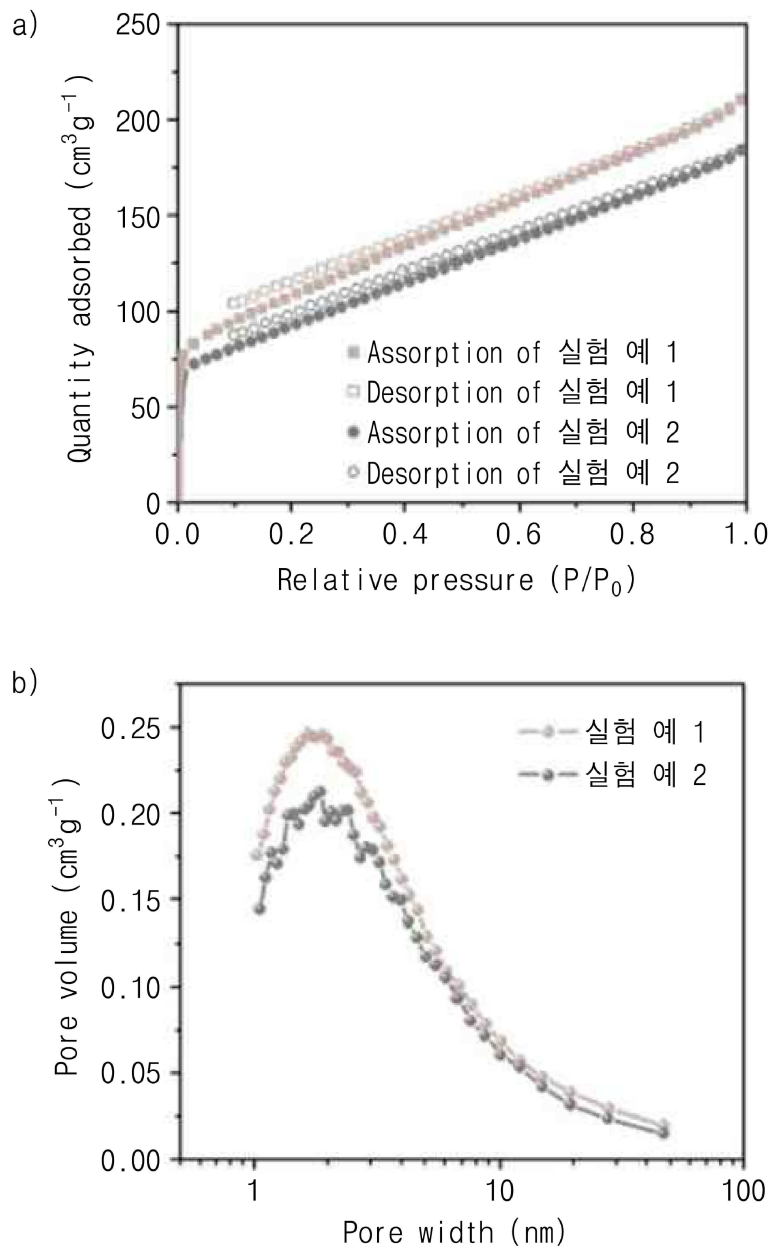
도면5



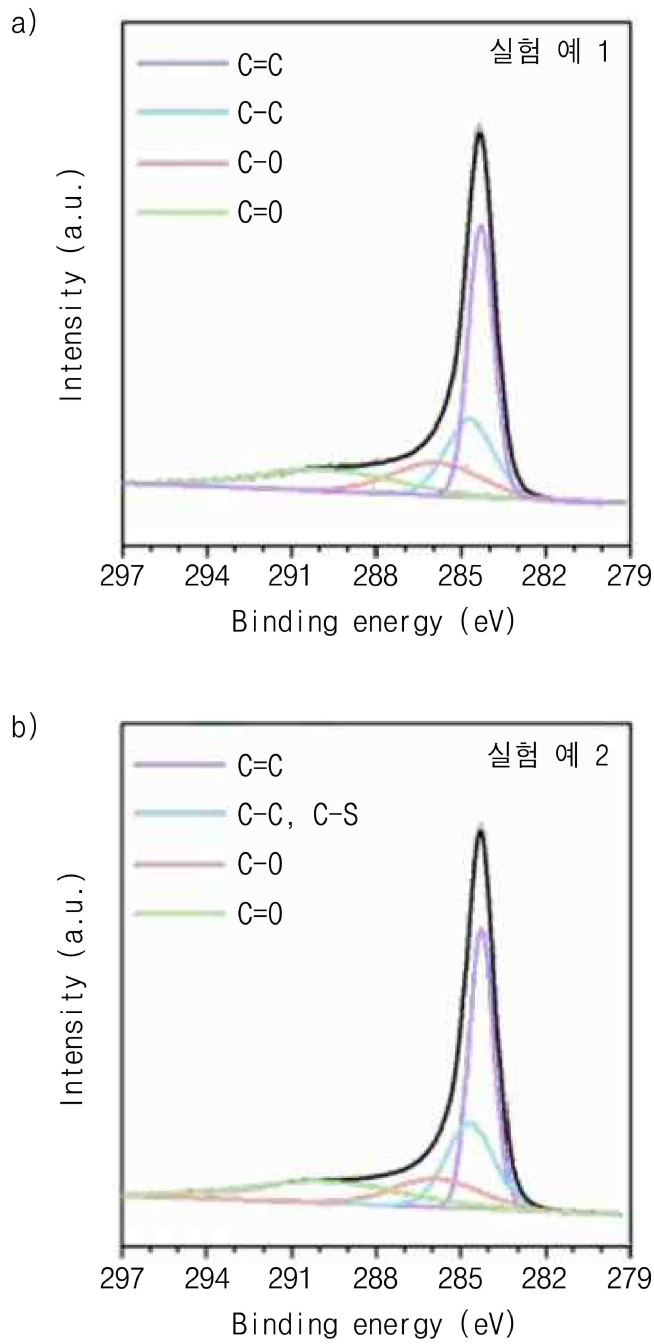
도면6



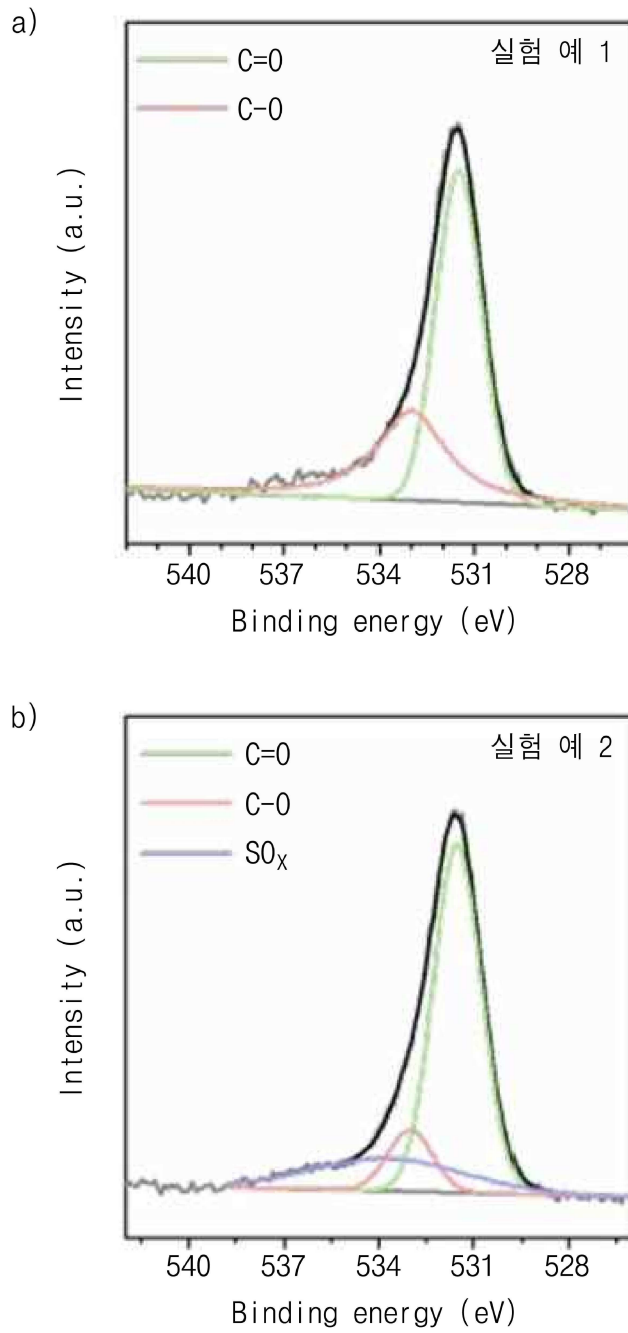
도면7



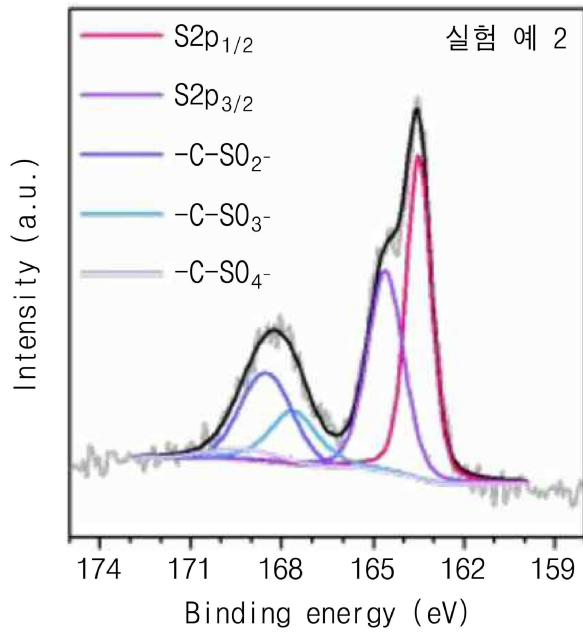
도면8



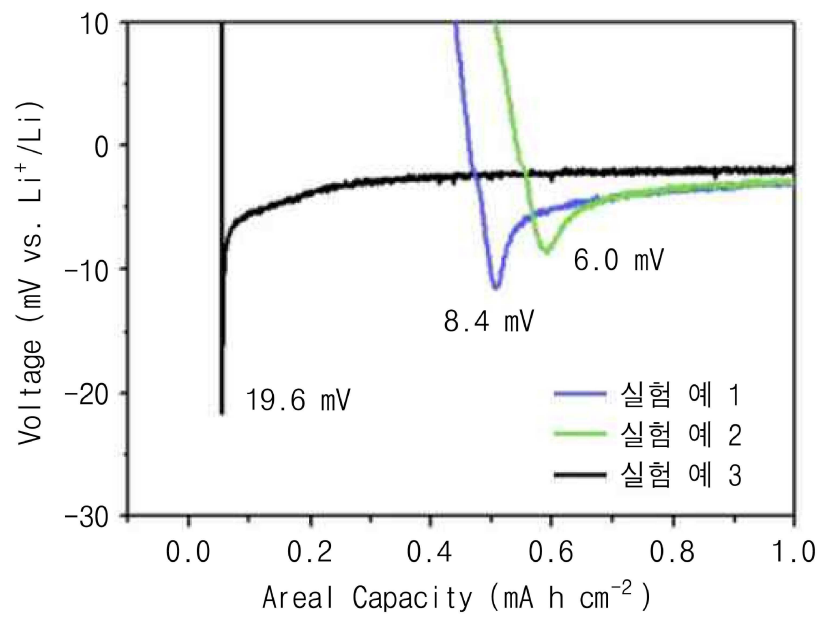
도면9



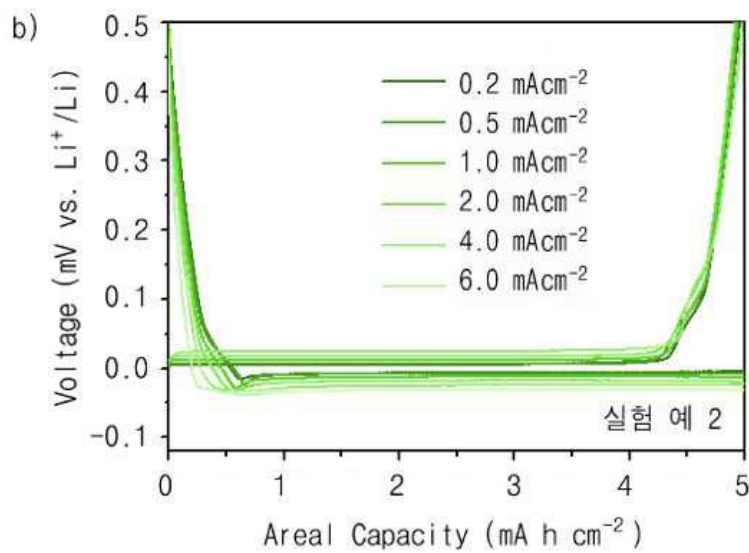
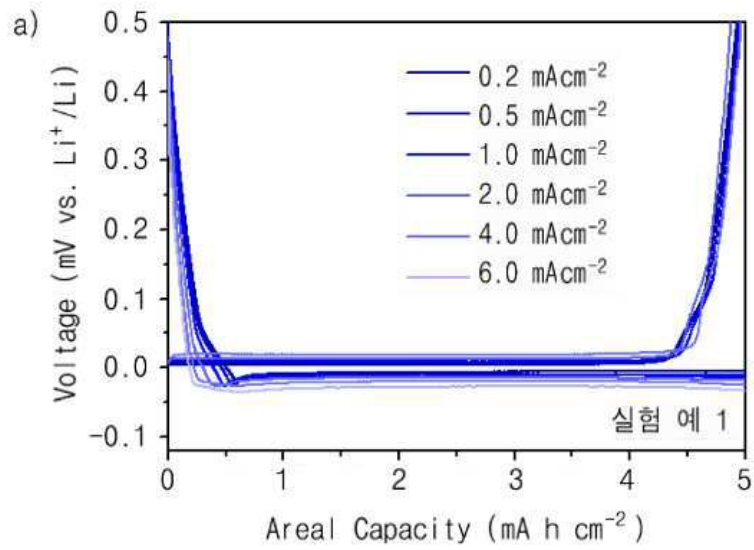
도면10



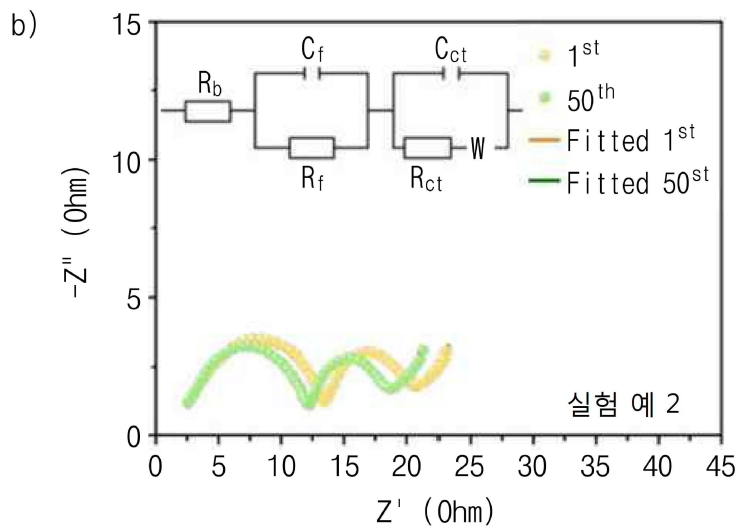
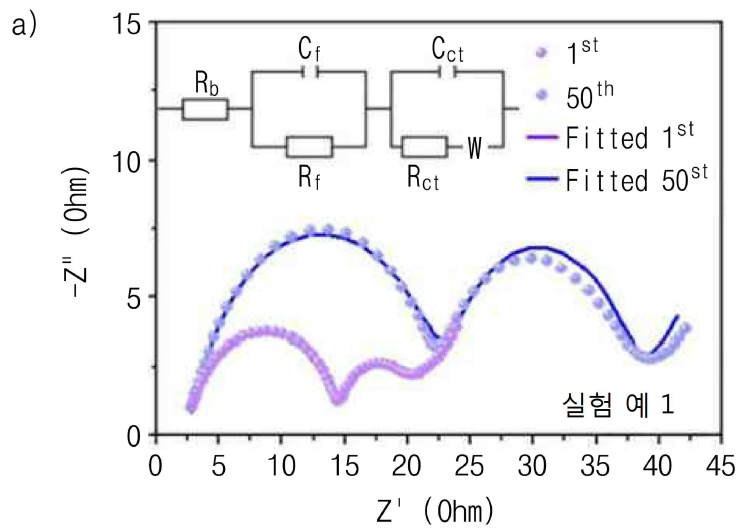
도면11



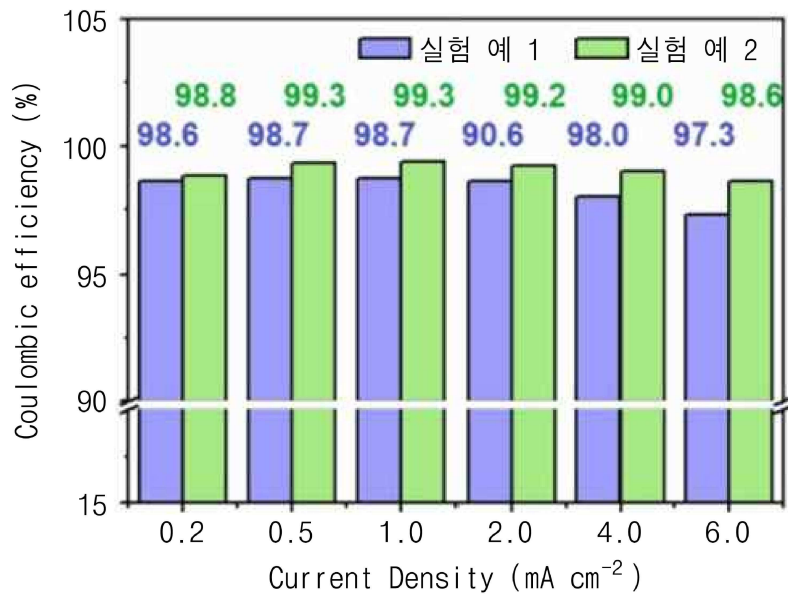
도면12



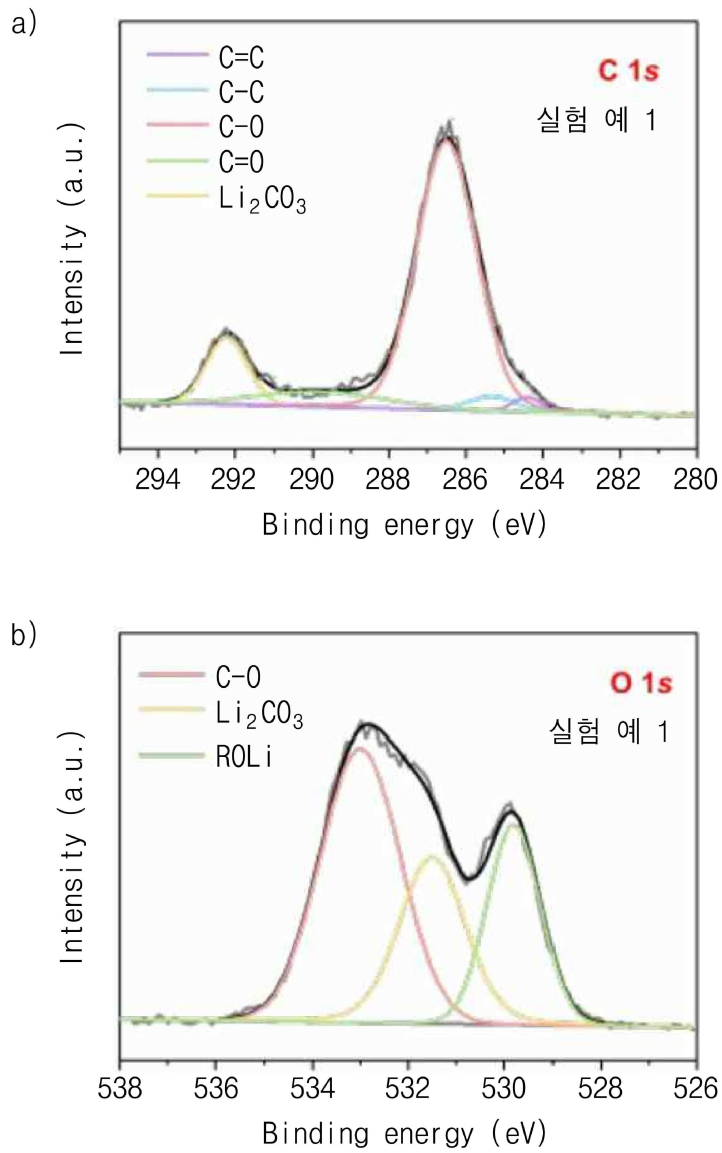
도면13



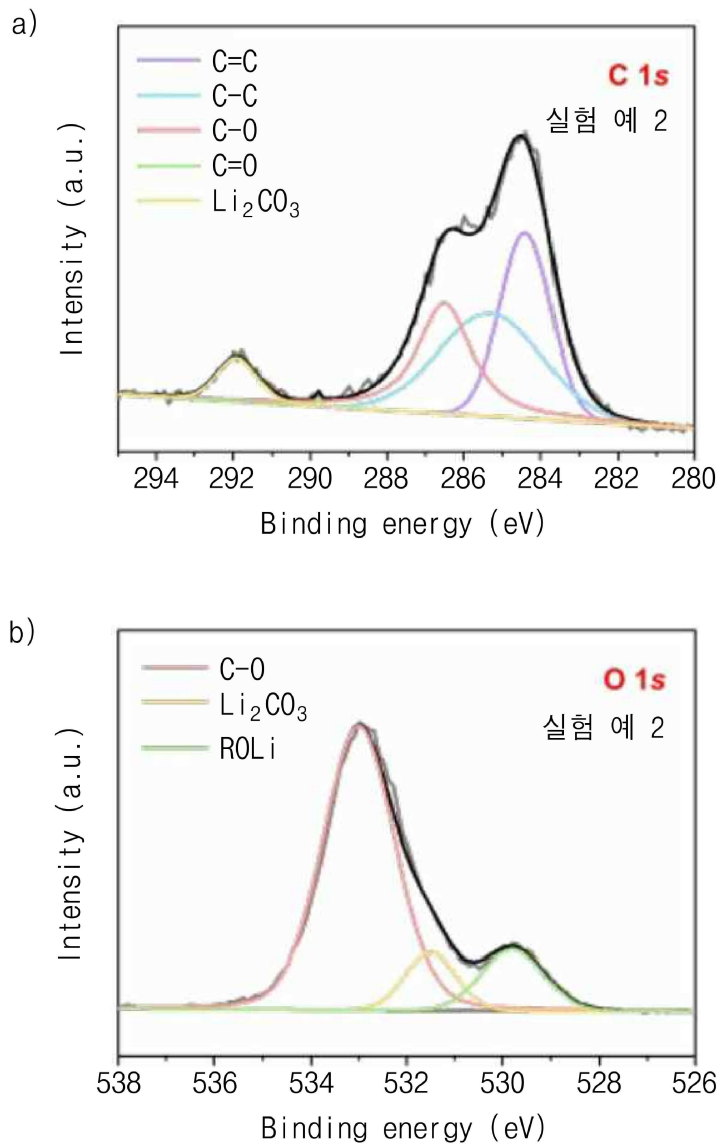
도면14



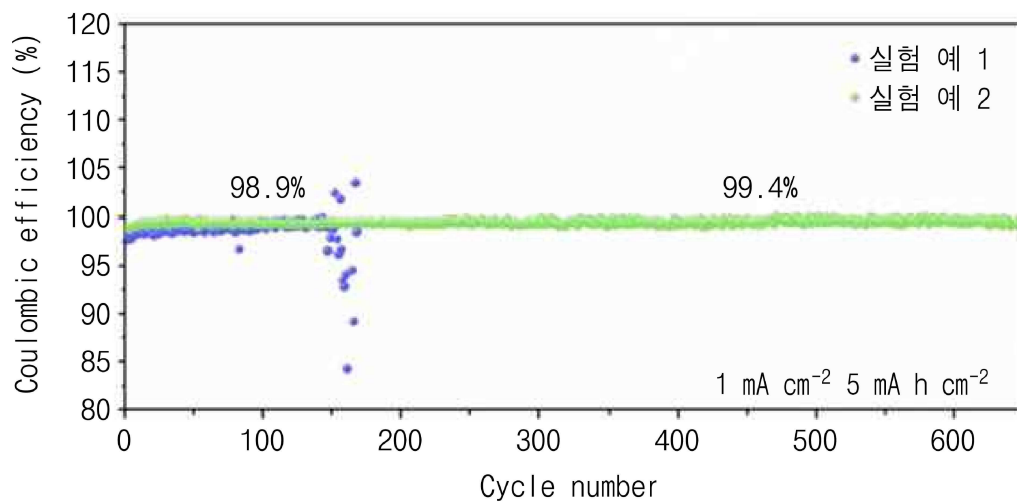
도면15



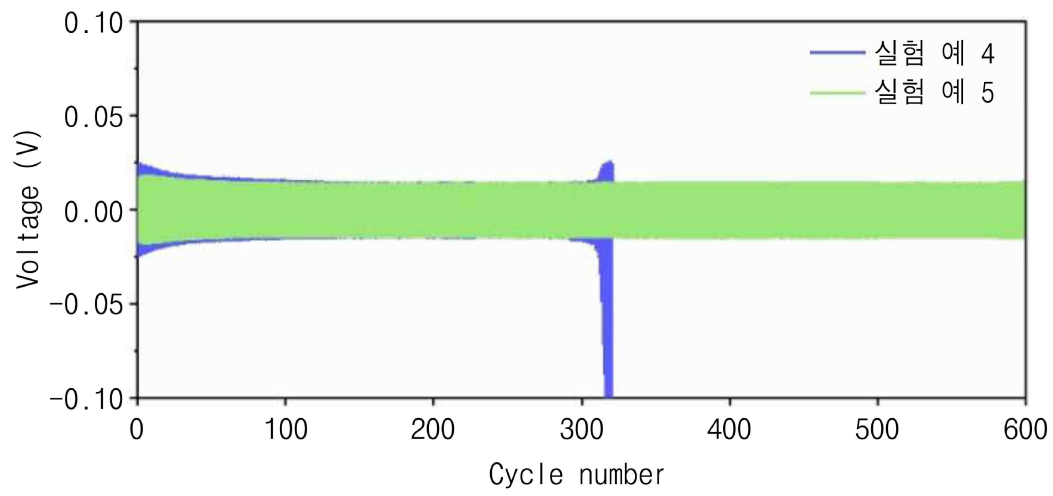
도면16



도면17



도면18



도면19

