(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054615
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/205 (2017.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/54 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/205 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0134804
(22) 출원일자 2022년10월19일
심사청구일자 2022년10월19일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 공학1호관 140호
홍순현
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 공학1호관 140호
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **폐폴리에틸렌의 업사이클링을 통한 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극, 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 폐폴리에틸렌을 업사이클링하여 종래 널리 사용되는 흑연 또는 소프트카본 소재보다 비용량이 높고 수명 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345351588
과제번호 2021R1A6A1A03043682
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구소지원사업(이공계분야)
연구과제명 나노공학연구소
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415181676
과제번호 20011287
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 8CRATE급 고출력(고방전율) 리튬이온이차전지 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐폴리에틸렌을 업사이클링하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법으로써,

(A) 폐폴리에틸렌을 세척하고 건조하는 단계;

(B) 황산을 용매로 하여 상기 폐폴리에틸렌에 술폰화 반응을 수행하는 단계;

(C) 술폰화 반응이 수행된 폐폴리에틸렌을 세척 및 건조하는 단계; 및

(D) 술폰화된 폐폴리에틸렌을 열처리하여 음극활물질을 제조하는 단계;

리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐폴리에틸렌은 수평균 분자량(M_n)이 200,000 내지 400,000인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폐폴리에틸렌은 밀도가 0.94 내지 0.97 g cm^{-3}인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황산은 95 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 술폰화 반응은 100 내지 120℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 술폰화 반응은 4 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리는 700 내지 1100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 선택되는 어느 한 항에 따라 제조되는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 복수의 층으로 구성되는 것인 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 각 층간 간격이 평균 0.369 내지 0.373nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 정질 흑연 및 무질서한 결함성 흑연의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 1로 표현되는 R1의 값이 2.40 내지 2.60인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[식 1]

$R1=B/A$

(여기서, 상기 B는 XRD(X-ray Diffraction)을 통해 측정되는 음극활물질의 (002) 방향의 Bragg 피크의 높이, 상기 A는 기저(background)의 높이를 의미하며, 상기 R1은 상기 B 및 A 간의 비율로 결정된다.)

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 2로 표현되는 R2의 값이 1.10 내지 1.40인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[식 2]

$R2=I_D/I_G$

(여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다.)

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 3으로 표현되는 L_a가 25 내지 35nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[식 3]

$$L_a=(2.4\times10^{-10})\times\lambda^4\times(I_D/I_G)^{-1}$$

(여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite

band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다. 또한, 상기 λ는 라만 분광 측정 시 사용하는 레이저의 파장을 의미한다.)

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 상온에서 하기 식 4로 표현되는 리튬 확산 계수가 1.000 내지 1.250×10^{-10} cm^2 s^{-1}인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극활물질.

[식 4]

$$D_{Li+}=\frac{R^2T^2}{2A^2n^2F^4C^2\sigma^2}$$

(여기서, R은 기체상수(8.314AVsmol^{-1}K^{-1}), T는 절대온도, A는 전극의 면적, n은 전자의 수, F는 패러데이 상수, C는 리튬 이온의 농도, σ는 와버그 인자(Warburg factor)이다.)

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 선택되는 어느 한 항에 따라 제조되는 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 20mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 초기 충방전에서 300 내지 400 mAh g^{-1}의 비용량을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 200mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 충방전 과정에서 200 사이클 동안 비용량이 220 내지 320 mAh g^{-1}인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극은 20mA g^{-1}의 전류밀도가 인가되는 초기 충방전 시 쿨롱 효율이 75 내지 85%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 20

제1항 내지 제7항 중 선택되는 어느 한 항에 따라 제조되는 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극, 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라스틱은 싸고, 가볍고, 물성이 좋기 때문에 일상에서 거의 필수적인 물품이 되었다. 플라스틱의 생산량 및

소비량은 세계적으로 매우 빠르게 증가하고 있으며, 삶의 질을 향상시키는데 주요한 역할을 하고 있다.

[0003] 그러나, 플라스틱의 과도한 사용은 폐기물의 처리에 관한 문제를 야기하며, 나아가 지구의 환경 문제에 깊게 연관되어 있다. 최근 60년간 폐기된 플라스틱의 양은 63억 톤에 달하며, 이 중 80%가 바다에 버려지거나 산에 묻히는 것으로 알려져 있다. 바다에 버려진 플라스틱은 바닷물을 오염시키는 오염원이자 해양생물의 생존을 위협하기도 하며, 산에 묻힌 플라스틱은 시간 경과에 따라 생물적 분해를 통해 열화되지만, 완전히 분해되기까지는 대부분 450년 이상이 소요된다. 또한, 플라스틱 용기의 내용물과 분해 산물이 발생하며, 이들이 부패되는 경우 토양과 지하수를 오염시킬 수 있다.

[0004] 또한, 대부분의 플라스틱은 소각 시 유독성 기체가 발생하여 환경을 보호해야 하는 현재 시점에서 바람직하지 않은 방법이다. 대표적으로 다이옥신 및 퓨란은 플라스틱 소각 시 가장 많이 발생하는 물질이며, 인체에는 암과 간 기능 부전을 야기한다. 특히, 다이옥신은 지방에 용해되어 잔존하기 때문에 결과적으로 가축 및 해양생물의 체내에 축적되어 인간에게 생물적으로 농축되는 악영향이 있다.

[0005] 이에, 플라스틱의 재활용 및 새활용(upcycling)에 관한 연구가 다방면에서 진행되고 있는 실정으로, 본 발명에서는 폐폴리에틸렌을 사용한 리튬 이차전지용 음극재를 제공하고자 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) (0001) Saul Villagomez-Salas, Palanisamy Manikandan, Salvador Francisco Acuna Guzman, and Vilas G. Pol, Amorphous carbon chips Li-ion battery anode produced through polyethylene waste upcycling, American Chemical Society Omega, 2018, 3, 17520-17527.

(비특허문헌 0002) (0002) Xia Zhao, Ping Li, Songwen Yang, Qizhan Zhang, and Heming Luo, Preparation of porous carbon materials via direct carbonization of waste mineral water bottles and their super capacitive properties, Ionics, 2017, 23, 1239-1248.

(비특허문헌 0003) (0003) Xiang Hu, Zhidan Lin, Transforming waste polypropylene face masks into S-doped porous carbon as the cathode electrode for supercapacitors, Ionics, 2021, 27, 2169-2179.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극, 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 폐폴리에틸렌을 자원으로 활용하기 위한 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 제조방법은, (A) 폐폴리에틸렌을 세척하고 건조하는 단계; (B) 황산을 용매로 하여 폐폴리에틸렌에 술폰화 반응을 수행하는 단계; (C) 술폰화 반응이 수행된 폐폴리에틸렌을 세척 및 건조하는 단계; 및 (D) 술폰화된 폐폴리에틸렌을 열처리하여 음극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 폐폴리에틸렌은 수평균 분자량(M_n)이 200,000 내지 400,000인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 폐폴리에틸렌은 밀도가 0.94 내지 0.97 g cm^{-3}인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 황산은 95 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 술폰화 반응은 80 내지 140℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 술폰화 반응은 4 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 열처리는 700 내지 1100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명은 상기한 제조방법에 따라 제조되는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0017] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 복수의 층으로 구성되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 각 층간 간격이 평균 0.369 내지 0.373nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 정질 흑연 및 무질서한 결함성 흑연의 혼합물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 1로 표현되는 R1의 값이 2.40 내지 2.60인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0021] [식 1]

[0022] $R1=B/A$

[0023] (여기서, 상기 B는 XRD(X-ray Diffraction)을 통해 측정되는 음극활물질의 (002) 방향의 Bragg 피크의 높이, 상기 A는 기저(background)의 높이를 의미하며, 상기 R1은 상기 B 및 A 간의 비율로 결정된다.)

[0024] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 2로 표현되는 R2의 값이 1.10 내지 1.40인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0025] [식 2]

[0026] $R2=I_D/I_G$

[0027] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다.)

[0028] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 3으로 표현되는 L_a가 25 내지 35nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0029] [식 3]

[0030] $L_a=(2.4\times10^{-10})\times\lambda^4\times(I_D/I_G)^{-1}$

[0031] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다. 또한, 상기 λ는 라만 분광 측정 시 사용하는 레이저의 파장을 의미한다.)

[0032] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 상온에서 하기 식 4로 표현되는 리튬 확산 계수가 1.000 내지 1.250×10^{-10} $cm^2\ s^{-1}$인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0033] [식 4]

[0034] $$D_{Li^+}=\frac{R^2T^2}{2A^2n^2F^4C^2\sigma^2}$$

[0035] (여기서, R은 기체상수($8.314AVsmol^{-1}K^{-1}$), T는 절대온도, A는 전극의 면적, n은 전자의 수, F는 패러데이 상수, C는 리튬 이온의 농도, σ는 와버그 인자(Warburg factor)이다.)

[0036] 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것일 수 있다.

[0037] 상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 20mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 초기 충방전에서 300 내지 400 mAh g^{-1}

의 비용량을 갖는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0038] 상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 200mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 충방전 과정에서 200 사이클 동안 비용량이 220 내지 320 mAh g^{-1}인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0039] 상기 리튬 이차전지용 음극은 20mA g^{-1}의 전류밀도가 인가되는 초기 충방전 시 쿨롱 효율이 75 내지 85%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명은 상기 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법은 폐폴리에틸렌을 업사이클링하여 리튬 이차전지용 음극활물질로 사용함으로써, 폐기물을 저감하는 한편 리튬 이차전지의 제조 단가를 낮추고 더 우수한 성능의 전지를 제공할 수 있는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 원료물질인 폐폴리에틸렌(HDPE 및 LDPE), 황화 폐폴리에틸렌 및 탄화된 폴리에틸렌(리튬 이차전지용 음극활물질)을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 사진이다.

도 2a는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD(X-ray Diffraction) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2b는 실시예 1 및 비교예 1의 라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 통해 측정한 라만 스펙트럼(Raman Spectrum)을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1을 포함하는 반전지의 전기화학적 성능 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1을 포함하는 반전지의 전압에 따른 dQ/dV를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1을 포함하는 반전지의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정 결과를 나타낸 나이퀴스트 플롯 및 와버그 인자를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 및 비교예 2의 충/방전 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극, 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0045] 본 발명은 폐폴리에틸렌을 재생성 자원으로 활용하기 위한 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 폐폴리에틸렌을 업사이클링하는 방법으로, (A) 폐폴리에틸렌을 세척하고 건조하는 단계; (B) 황산을 용매로 하여 폐폴리에틸렌에 술폰화 반응을 수행하는 단계; (C) 술폰화 반응이 수행된 폐폴리에틸렌을 세척 및 건조하는 단계; 및 (D) 술폰화된 폐폴리에틸렌을 열처리하여 음극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0046] 상기 폐폴리에틸렌은 수평균 분자량(M_n)이 200,000 내지 400,000인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 수평균 분자량은 폐폴리에틸렌의 업사이클링 시 음극활물질의 밀도 및 모폴로지에 가장 큰 영향을 미치는 요소로, 이와 같은 범위의 수평균 분자량을 가짐으로써 폐폴리에틸렌의 황화 시에 공극이 형성되면서도 사슬 구조가 끊어지지 않아 바람직하다.

[0047] 상기 폐폴리에틸렌은 밀도가 0.94 내지 0.97 g cm^{-3}인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 폐폴리에틸렌의 밀도가 상기한 범위를 벗어나는 경우, 음극활물질의 제조과정에서 충분한 강성과 내구성이 확보되지 않아 공극의 형성이 어려울 수 있다.

[0048] 상기 황산은 95 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 본 발명에 따른 제조방법에 사용되는 황산은 진한 황산으로, 바람직하게는 98 중량% 이상일 수 있다. 이때, 상기 황산을 첨가함으로써 흡습 반응을 통해 폐폴리에틸렌의 술폰화 반응이 수행될 수 있다.

[0049] 상기 술폰화 반응은 상기 폐폴리에틸렌에 상기 황산을 첨가하여 온도를 승온하여 유지함으로써 폐폴리에틸렌 사슬 상의 수소가 SO_3H로 치환되고 H_2O가 발생하는 화학반응을 의미한다. 이때, 상기 술폰화 반응은 100 내지 120℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 105 내지 115℃에서 반응을 수행하는 것일 수 있다. 상기한 온도 조건보다 높은 온도에서 반응을 수행하는 경우 반응이 과도하게 발생하여 이로부터 제조되는 활물질의 내구성이 좋지 않을 수 있고, 넓은 비표면적으로 인해 SEI 생성량이 과도하여 비가역적 리튬의 생성량이 많을 수 있어 좋지 않다. 또한, 상기한 온도 조건보다 낮은 온도에서는 반응이 충분하게 발생하지 않고 반응 속도도 느리기 때문에 본 발명에서 의도하는 물성에 도달하기 어렵다.

[0050] 상기 술폰화 반응은 4 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있고, 바람직하게는 6 내지 10시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 반응을 상기한 범위 이상으로 지속할 경우 투자하는 시간 대비 전환율이 높지 않고, 상기한 범위 이하로 지속할 경우 전환율이 충분하지 않아 음극활물질로 사용하기 어려울 수 있다.

[0051] 술폰화된 폐폴리에틸렌의 세척은 증류수로 수행하는 것일 수 있다. 술폰화된 폐폴리에틸렌에는 술폰화 과정에서 유입되는 황산이 잔존하며, 증류수를 통해 최대한 세척하는 것이 차후 공정에 바람직하다. 또한, 후속되는 공정을 수행하기 위하여 증류수를 건조하는 공정을 더 수행할 수 있다. 상기 건조는 통상적으로 수행되는 수분의 건조 공정을 사용하는 것일 수 있다.

[0052] 상기 열처리는 700 내지 1100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 상기 열처리는 술폰화된 사슬을 탄화시키기 위한 것으로, 바람직하게는 750 내지 1050℃, 더욱 바람직하게는 800 내지 1000℃에서 수행되는 것일 수 있으며, 상온으로부터 초당 10℃로 승온하여 수행하는 것일 수 있다.

[0053] 이때, 상기 열처리는 아르곤 분위기에서 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 아르곤을 지속적으로 흘려보내며 탄화 시 발생하는 기체를 배출하면서 상기 열처리를 수행하는 것일 수 있다.

[0054] 본 발명은 상기한 제조방법에 따라 제조되는 리튬 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0055] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 복수 개의 흑연(graphite) 또는 그래핀(graphene) 층을 포함하는 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 복수의 층으로 구성되는 것일 수 있다.

[0056] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 각 층간 간격이 평균 0.369 내지 0.373nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 통상적으로 사용되는 흑연 활물질의 층간 간격은 0.3365 내지 0.3370 nm로, 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 음극활물질이 흑연과 유사하게 복수의 층을 갖는 탄화물인 것을 알 수 있다.

[0057] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 정질 흑연 및 무질서한 결함성 흑연의 혼합물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 이와 같은 특징은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질 중 이와 같은 구조적 특징은 XRD(X-ray Diffraction) 또는 라만 스펙트럼(Raman Spectrum)을 통해 파악할 수 있다.

[0058] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 1로 표현되는 R1의 값이 2.40 내지 2.60인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0059] [식 1]

[0060] $R1=B/A$

[0061] (여기서, 상기 B는 XRD(X-ray Diffraction)을 통해 측정되는 음극활물질의 (002) 방향의 Bragg 피크의 높이, 상기 A는 기저(background)의 높이를 의미하며, 상기 R1은 상기 B 및 A 간의 비율로 결정된다.)

[0062] 상기 R1은 탄소 물질의 비정질도를 결정학적으로 평가하는 척도로, 값이 높을수록 정질에 가깝고, 값이 낮을수록 비정질에 가까운 특성을 갖는다. 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 음극활물질은 국소적으로 정질인 부분이 분포되어 있지만, 전체적인 구조는 비정질이며, 이러한 구조로 인해 상기한 바와 같이 R1의 값이 2.40 내

지 2.60인 특징을 갖는다.

[0063] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 2로 표현되는 R2의 값이 1.10 내지 1.40인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0064] [식 2]

[0065] $R2=I_D/I_G$

[0066] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다.)

[0067] 상기 R2는 탄소 물질의 국소적인 결정성을 분광학적으로 평가하는 척도로, 정질 흑연 밴드(crystalline graphite band, 1580cm^{-1}) 및 무질서한 결함성 흑연 피크(disordered of the defective graphite band, 1350cm^{-1})의 피크 강도 비로 나타난다. 상기 R2 증가는 sp2 결합 클러스터의 수 및/또는 크기가 증가하는 것을 의미한다.

[0068] 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 음극활물질은 상기한 바와 같이 전체적인 구조가 비정질이이며, 국소적인 부분 역시 비정질인 비율이 더 높기 때문에, 상기 R2 값이 1.10 내지 1.40으로 나타날 수 있다. 이때, 바람직하게는 1.15 내지 1.35, 더욱 바람직하게는 1.20 내지 1.35로 나타날 수 있다.

[0069] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 하기 식 3으로 표현되는 L_a가 25 내지 35nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0070] [식 3]

[0071] $L_a=(2.4\times10^{-10})\times\lambda^4\times(I_D/I_G)^{-1}$

[0072] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다. 또한, 상기 λ는 라만 분광 측정 시 사용하는 레이저의 파장을 의미한다.)

[0073] 상기 식 3은 Tuinstra and Koenig equation으로 알려진 식으로, 미세결정의 크기를 결정할 수 있는 식이다. 즉, 상기 식 3을 통해 계산된 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 음극활물질의 미세 결정의 크기는 25 내지 35nm일 수 있다.

[0074] 상기 리튬 이차전지용 음극활물질은 상온에서 하기 식 4로 표현되는 리튬 확산 계수가 1.000 내지 1.250×10^{-14} cm^2 s^{-1}인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0075] [식 4]

[0076] $$D_{Li^+}=\frac{R^2T^2}{2A^2n^2F^4C^2\sigma^2}$$

[0077] (여기서, R은 기체상수(8.314AVsmol^{-1}K^{-1}), T는 절대온도, A는 전극의 면적, n은 전자의 수, F는 패러데이 상수, C는 리튬 이온의 농도, σ는 와버그 인자(Warburg factor)이다.)

[0078] 상기 식 4에서 와버그 인자는 용액 내에서 이온의 확산과 관련된 계수로, 단위가 Ω $s^{-1/2}$인 물리량이다. 상기 와버그 인자는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정 후 임피던스 모델링에 의해 결정되는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것일 수 있다. 구체

적으로, 상기 음극은 상기 리튬 이차전지용 음극활물질, 도전재, 바인더 및 음극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.

[0080] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로써, 화학적 안정성이 뛰어나며 전자 전도성을 갖는 것을 사용한다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 슈퍼 피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 바인더는 양극활물질, 도전재 및 양극집전체 간에 접착성을 부여하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(S-EPDM), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0082] 상기 음극 집전체는 음극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 구리박 또는 구리 메쉬와 같은 형태로 가공된 구리로 이루어진 것일 수 있다.

[0083] 상기 리튬 이차전지용 음극의 고유한 전기화학적 성질을 특정하기 위하여, 리튬-리튬 이차전지용 음극으로 구성되는 반전지를 구성하여 이를 기준으로 전기화학적 특징을 기재한다.

[0084] 상기 반전지를 기준으로, 상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 20mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 초기 충방전에서 300 내지 400 mAh g^{-1}의 비용량을 갖는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 통상적으로 흑연 활물질의 이론적인 최대 비용량은 372 mAh g^{-1}로, 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 음극은 흑연 활물질의 이론적인 최대 비용량과 유사한 수준이다. 이때, 바람직하게는 상기 비용량이 330 내지 400 mAh g^{-1}, 더욱 바람직하게는 350 내지 400 mAh g^{-1}일 수 있다.

[0085] 또한, 상기 리튬 이차전지용 음극은 상온에서 200mA g^{-1}의 전류 밀도를 인가하는 충방전 과정에서 200 사이클 동안 비용량이 220 내지 320 mAh g^{-1}인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 초기 50 사이클 이내의 구간에서 활물질의 안정화가 진행되어 사이클 진행에 따라 비용량이 점진적으로 증가할 수 있다. 이때, 상기한 구간에서 비용량의 총 증가폭은 25 내지 75 mAh g^{-1} 내일 수 있다.

[0086] 상기 리튬 이차전지용 음극은 20mA g^{-1}의 전류밀도가 인가되는 초기 충방전 시 쿨롱 효율이 75 내지 85%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 쿨롱 효율은 전지의 초기 SEI(Solid Electrolyte Interface) 형성에 영향을 받는 것일 수 있다.

[0087] 본 발명은 상기 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 상기 리튬 이차전지용 음극, 양극, 전해질 및 분리막을 포함하는 것일 수 있다.

[0088] 이때, 상기 양극, 전해질 및 분리막은 당업계에 기 공지된 물질을 사용하는 것일 수 있다.

[0090] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극활물질의 제조방법, 리튬 이차전지용 음극, 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0091] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은

첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0092] **[실시예 1] (C-HDPE)**

[0093] 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 소재로 구성된 병을 잘라 약 10㎛ 크기의 펠렛을 만들고, 세척하여 이물질을 제거한 후 온도를 60℃로 유지하여 밤새 건조시켰다. 건조가 완료된 고밀도 폴리에틸렌 펠렛 1g을 PTFE로 코팅된 용기에 넣고 98중량% 황산 20mL를 첨가하여 110℃로 승온한 오토클레이브에서 8시간 동안 용매열 반응을 수행하였다.

[0094] 용매열 반응을 수행한 다음, 황화된 폴리에틸렌을 증류수로 세척 및 건조하고, 아르곤의 유량을 10cc/min으로 조절한 노(furnace)에서 900℃로 2시간 동안 열처리하여 리튬 이차전지용 음극활물질을 제조하였다. 이때, 온도는 상온으로부터 900℃까지 10℃/min의 속도로 승온하였다.

[0095] **[비교예 1] (C-LDPE)**

[0096] 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하되, 시작 물질로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 소재로 구성된 봉투를 사용하였다.

[0097] **[비교예 2]**

[0098] 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하되, 용매열 반응의 온도를 130℃로 높여 진행하였다.

[0099] **[특성 평가 방법]**

[0100] A. 표면 구조 및 모폴로지 관찰

[0101] 실시예 1 및 비교예 1의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 촬영을 통해 표면 구조 및 모폴로지를 관찰하였다. 도 1을 참조하면, 원료 물질(HDPE 및 LDPE), 황화된 폴리에틸렌, 열처리된 폴리에틸렌(리튬 이차전지용 음극활물질)을 시각적으로 관찰할 수 있다.

[0102] 실시예 1의 경우, HDPE 원료는 불투명한 흰색이었으며, 황화 폴리에틸렌은 폴리에틸렌 사슬의 H가 SO_3H 작용기로 치환되어 검은색으로 변색된 것을 확인할 수 있다. 용매열 반응을 통해 폴리에틸렌이 황화됨으로써 표면에 균열이 발생하여 매크로 공극(macropores)이 형성되고, 이후 열처리된 리튬 이차전지용 음극활물질은 공극이 더 세분화되어 다공성 구조를 가지게 된 것을 확인할 수 있다.

[0103] 비교예 1의 경우, 황화 폴리에틸렌이 검은색으로 변색된 것은 동일하나, 파편화되어 균열이 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이후 열처리된 리튬 이차전지용 음극활물질은 표면에 요철이 있는 덩어리 형태로, 실시예 1과 공극률의 차이가 클 것으로 예상할 수 있다.

[0104] B. 결정 및 구조 분석

[0105] XRD(X-ray Diffraction) 및 라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 통해 실시예 1 및 비교예 1 샘플의 결정을 분석하였다.

[0106] 도 2a를 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 패턴을 확인할 수 있다. 이때, 2Θ=23, 43에서 각각 탄소의 (002) 및 (100) 면의 넓은 피크를 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1 및 비교예 1은 복수의 층을 갖는 것을 알 수 있고, 층간 간격은 실시예 1이 0.371nm, 비교예가 0.375nm로 정질 흑연이 0.336nm인 것과 상당한 차이가 존재했다.

[0107] 이때, 비교예 1의 피크가 실시예 1보다 넓게 나타나는데, 이는 비교예 1의 결합력이 더 약해 결정성이 억제되었음을 의미한다. (002) 피크의 강도 비율을 하기 식과 같이 계산하면, 실시예는 R1이 2.46, 비교예는 2.66으로, 실시예가 비정질에 더 가깝다는 것을 알 수 있다.

[0108] [식 1]

[0109] $R1=B/A$

[0110] (여기서, 상기 B는 XRD(X-ray Diffraction)을 통해 측정되는 음극활물질의 (002) 방향의 Bragg 피크의 높이, 상기 A는 기저(background)의 높이를 의미하며, 상기 R1은 상기 B 및 A 간의 비율로 결정된다.)

[0111] 다음으로, 도 2b를 참조하면, 실시예 1 및 비교예의 라만 스펙트럼을 확인할 수 있다. 여기서, 실시예 1 및 비

교예는 정질 흑연 밴드($1580cm^{-1}$) 및 무질서한 결함성 흑연 밴드($1350cm^{-1}$)를 갖는 것으로 특정할 수 있다.

[0112] $1350cm^{-1}$의 피크(이하 D-피크)는 국소적인 구조적 결함 및 무질서도와 관련이 있으며, $1580cm^{-1}$의 피크(이하 G-피크)는 평면 내 탄소 원자의 신축 진동과 관련이 있다.

[0113] 비교예의 G-피크 위치는 실시예에 비해 라만 쉬프트(Raman shift, cm^{-1})가 낮게 나타났으며, 이는 결함이 있는 육각형 탄소 네트워크를 가지며, 자가 회복 효과를 갖는 특징이 있는 것을 의미한다.

[0114] 이때, 하기 식 2를 통해 계산되는 R2를 비교함으로써 국소적인 결정성을 확인할 수 있다.

[0115] [식 2]

[0116] $R2=I_D/I_G$

[0117] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다.)

[0118] 이와 같이 계산된 R2는 실시예 1이 1.28, 비교예가 0.95로 실시예 1이 국소적인 결정성이 더 낮은 것을 알 수 있다.

[0119] 라만 스펙트럼으로부터 미세 결정 크기를 계산하기 위해, 하기 식 3으로 표현되는 Tuinstra and Koenig 방정식을 사용하였다.

[0120] [식 3]

[0121] $L_a=(2.4\times10^{-10})\times\lambda^4\times(I_D/I_G)^{-1}$

[0122] (여기서, 상기 I_D 및 I_G는 라만 분광기(Raman Spectroscope)로 상기 음극활물질의 스펙트럼을 조사하였을 때 발생하는 피크를 의미하는 것으로, 상기 I_D는 무질서한 결함성 흑연 밴드(Disordered of the defective graphite band)로부터 발생하는 피크이며, 상기 I_G는 정질 흑연 밴드(Crystalline graphite band)로부터 발생하는 피크이다. 또한, 상기 λ는 라만 분광 측정 시 사용하는 레이저의 파장을 의미한다.)

[0123] 미세 결정의 크기 계산 결과, 실시예 1은 29.87nm, 비교예는 40.39nm로 미세 구조의 결정 크기에 차이가 있음을 확인할 수 있다.

[0124] 다음으로, 실시예 1 및 비교예의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 수행하였다.

[0125] 도 3을 참조하면, 각 피크를 5개의 결합으로 디콘볼루션한 것을 확인할 수 있으며, C=C(289.9eV), C-C(284.4eV), C-OH(284.9eV), C-O(286.0eV) 및 O-C=O(288.8eV)로 피크를 특정하였다.

[0126] 이와 같은 피크의 크기는 sp2 결합의 크기와 비례하므로, 실시예 1 및 비교예를 비교하였을 때, 전체 결합 중 실시예 1의 sp2 결합의 비율이 비교예보다 3.8% 큰 것으로 계산되었다. 또한, 실시예 1에 C-O 및 O-C=O 결합의 비율이 높아, 산소 관능기로 인해 음극의 용량 증가 및 산화-환원 반응 사이트를 활성화 빈도가 증가할 것을 예상할 수 있다.

[0127] C. 전기화학적 성능 측정

[0128] 상기 실시예 1 및 비교예를 음극으로, Li 금속박을 양극으로, 전해질로 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate (EC) / dimethyl carbonate (DMC) / ethyl-methyl carbonate (EMC) (1:1:1, v/v/v, Panax Etech), Celgard 사의 Polypropylene 분리막을 사용하여 CR2032 반전지를 제조하였다.

[0129] 도 4a를 참조하면, $20mA\ g^{-1}$으로 충/방전한 1회차 충방전 곡선을 확인할 수 있다. 실시예 1의 경우 종래에 알려진 하드카본 계열 활물질의 특성과 유사하게 리튬 대비 +1.5V에서 +0.1V까지 방전 전압이 점진적으로 감소하는 현상을 보였으나, 비교예의 경우 종래에 알려진 소프트카본 계열 활물질의 특성과 유사하게 리튬 대비 +1.25V에서 방전 전압이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0130] 실시예 1의 경우, 비용량이 충전 시 470mAh g^{-1}, 방전 시 358mAh g^{-1}로 나타났고, 비교예의 경우 충전 시 370mAh g^{-1}, 방전 시 254mAh g^{-1}으로 나타나 실시예 1의 비용량이 전체적으로 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0131] 도 4b를 참조하면, 상기 CR2032 전지를 초기 충/방전한 후 활물질의 안정화를 위하여 2, 3회차 충/방전 사이클은 20mA g^{-1}로 수행한 다음, 200 mA g^{-1}로 전류밀도를 증가시켜 총 200회 충/방전 사이클을 수행하였다.

[0132] 초기 50 사이클까지는 실시예 1 및 비교예 모두 전지가 점차 안정되며 비용량이 점차 증가하는 현상을 확인할 수 있고, 이후로는 리튬의 충/방전 경로가 안정화되고 활성화되며 비용량이 안정되는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 다음으로, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 0.1 C 순으로 반복되는 rate 성능을 측정하였다. 도 4c를 참조하면, 실시예 1은 rate 증가에 따른 비용량의 감소폭이 작고 1.0C 고율 충/방전에서도 비용량이 감소하지 않고 안정적인 것을 알 수 있다.

[0134] 반면, 도 4d를 참조하면 비교예는 rate 증가에 따른 비용량의 감소폭이 실시예 1보다 크고, 1.0C 고율 충/방전에서는 용량이 점차 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 용량 붕괴 현상은 음극활물질 내 불완전한 산화-환원 반응에 기인하는 것일 수 있다.

[0135] 또한, 도 7을 참조하면, 용매열 반응의 온도 조건에 따라 비용량의 변화가 발생할 수 있는 점을 알 수 있다. 실시예 1보다 높은 온도에서 용매열 반응을 수행한 비교예 2는 충전 용량이 실시예 1보다 약 50mAh g^{-1} 가량높았으나, 방전 용량은 오히려 약 50mAh g^{-1} 가량 더 낮았다.

[0136] 이러한 특성으로부터, 용매열 반응의 온도가 과하게 높은 경우, 충전 시 비가역 용량이 더욱 크게 발생하여 전지에 악영향을 끼칠 것을 예상할 수 있다.

[0138] 도 5를 참조하면, 1~3 사이클에서 전지의 충/방전시 나타나는 전압대에 따른 dQ/dV 그래프를 확인할 수 있다. 통상적으로 첫 번째 사이클(검은색)에서만 나타나는 비가역적인 dQ/dV 피크는 전해질의 분해 및 SEI(Solid-Electrolyte Interface)의 형성에 기인한다.

[0139] 실시예 1의 경우, 리튬 대비 +0.75V에서 확연하게 구분되는 환원 피크가 나타나며, 이는 상술한 바와 같은 전해질 분해 및 SEI 형성에 관련된 피크이다. 비교예는 리튬 대비 +0.75V에서 유사한 피크를 가지지만, 실시예 1보다 그 면적(소모된 전하량)이 넓어 SEI 층 형성에 더 많은 전하가 사용되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 비교예의 SEI의 절대량이 더 많이 형성되며, 그 두께가 더 두껍거나, 형성되는 표면적이 더 넓은 것을 의미한다.

[0140] 실시예 1의 리튬화(lithiation)는 리튬 대비 약 +0.15V부터, 비교예의 리튬화는 리튬 대비 약 +0.10V부터 수행되는 것으로 나타나, 실시예 1의 리튬화가 더 수월하며 과전압이 적은 것으로 나타났다.

[0141] 실시예 1 및 비교예의 저항을 비교하기 위해, 첫 충/방전 직후 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정하였다. 이때, 주파수 대역을 1MHz에서 10mHz, 전압 진폭을 10mV로 설정하여 리튬 대비 0.01V로 충전된 상태에서 측정을 수행하였다.

[0142] 도 6a를 참조하면, 반전지의 나이퀴스트 플롯을 확인할 수 있다. 상기 나이퀴스트 플롯 상에서 중간 영역대 주파수에서 나타나는 반원의 직경은 전극-전해질 계면에서 나타나는 전자 전이 저항(R_{ct})을 나타낸다. 비교예의 R_{ct}가 낮다는 점은 전해액으로부터 전극 표면으로의 리튬 이온의 전달이 실시예 1보다 더 빠르다는 것을 의미한다.

[0143] 또한, 나이퀴스트 플롯의 낮은 영역대 주파수에서 나타나는 기울기는 리튬 이온이 음극활물질 내부로 이동하는 현상에 관한 임피던스 성분이며, 도 6b를 참조하면 실시예 1이 비교예보다 기울기가 낮은 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 1의 음극활물질 내에서 리튬 이온의 내부 확산에 관한 저항이 비교예보다 더 높다는 것을 의미한다.

[0144] 다음으로, EIS에서 측정되는 인자드를 바탕으로 리튬의 확산 계수를 계산하는 식은 다음과 같다.

[0145] [식 4]

[0146] $$D_{Li^+} = \frac{R^2T^2}{2A^2n^2F^4C^2\sigma^2}$$

[0147] (여기서, R은 기체상수(8.314AVsmol^{-1}K^{-1}), T는 절대온도, A는 전극의 면적, n은 전자의 수, F는 패러데이 상수, C는 리튬 이온의 농도, σ는 와버그 인자(Warburg factor)이다.)

[0148] 상기 식 4로부터 계산되는 리튬 이온 확산 계수는 실시예 1이 1.509×10^{-12} cm^2 s^{-1}, 비교예가 7.455×10^{-13} cm^2 s^{-1}로 나타났다.

[0150] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

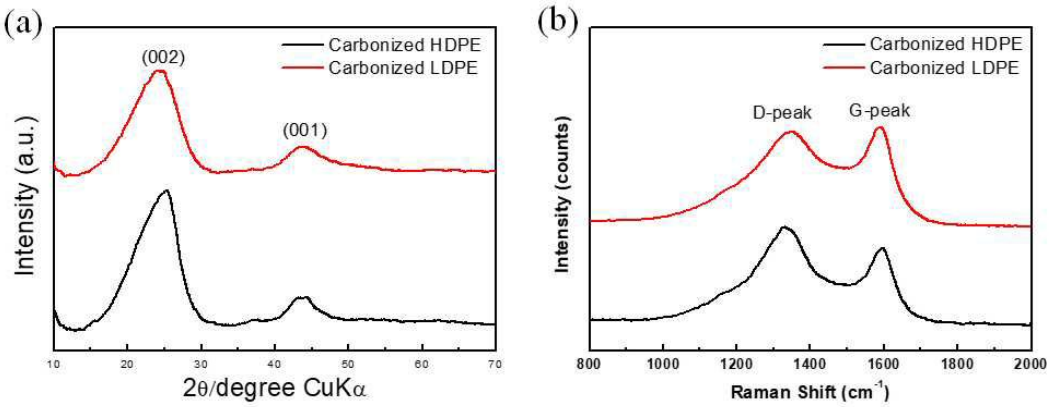
[0151] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

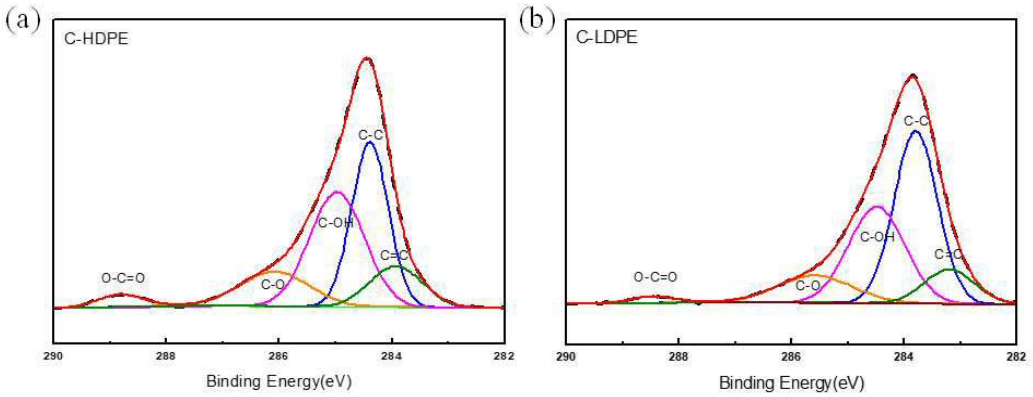
도면1



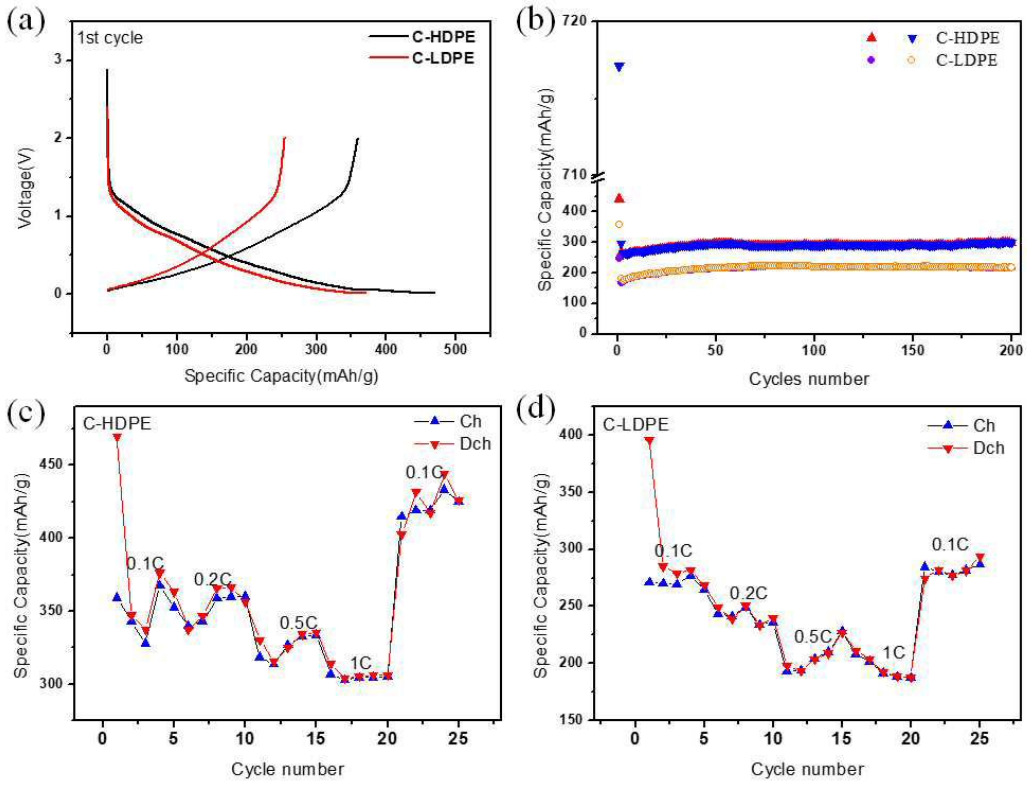
도면2


(a)
Carbonized HDPE
Carbonized LDPE
(002)
(001)
Intensity (a.u.)
2θ/degree CuKα
(b)
Carbonized HDPE
Carbonized LDPE
D-peak
G-peak
Intensity (counts)
Raman Shift (cm-1)

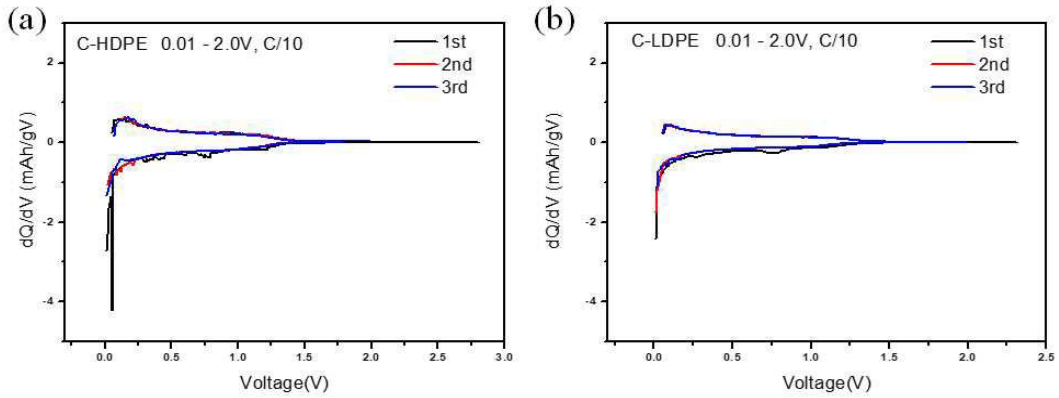
도면3


(a)
C-HDPE
C-C
C-OH
C=C
O-C=O
C-O
Binding Energy(eV)
(b)
C-LDPE
C-C
C-OH
C=C
O-C=O
C-O
Binding Energy(eV)

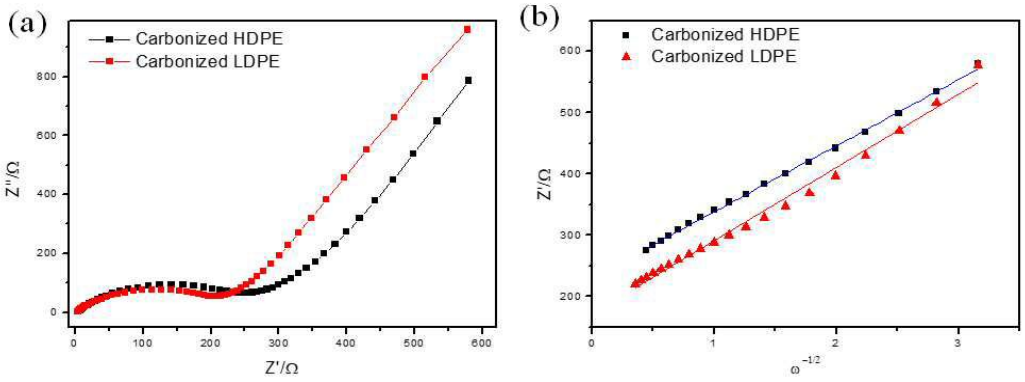
도면4


(a)
1st cycle
C-HDPE
C-LDPE
Voltage(V)
Specific Capacity(mAh/g)
(b)
C-HDPE
C-LDPE
Specific Capacity(mAh/g)
Cycles number
(c)
C-HDPE
Ch
Dch
0.1C
0.2C
0.5C
1C
Specific Capacity(mAh/g)
Cycle number
(d)
C-LDPE
Ch
Dch
0.1C
0.2C
0.5C
1C
Specific Capacity(mAh/g)
Cycle number

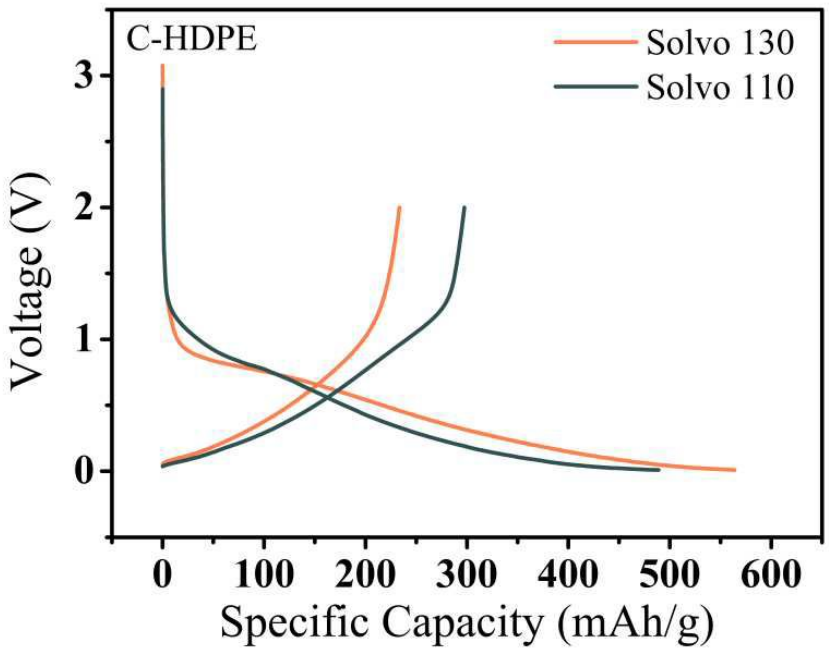
도면5


(a)
C-HDPE 0.01 - 2.0V, C/10
1st
2nd
3rd
dQ/dV (mAh/gV)
Voltage(V)
(b)
C-LDPE 0.01 - 2.0V, C/10
1st
2nd
3rd
dQ/dV (mAh/gV)
Voltage(V)

도면6


(a)
Carbonized HDPE
Carbonized LDPE
Z''/Ω
Z'/Ω
(b)
Carbonized HDPE
Carbonized LDPE
Z'/Ω
ω^-1/2

도면7


C-HDPE
Solvo 130
Solvo 110
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh/g)