



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월13일
(11) 등록번호 10-1686332
(24) 등록일자 2016년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 49/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 49/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0082643
(22) 출원일자 2015년06월11일
심사청구일자 2015년06월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150011552 A*
KR1020140032410 A
KR101125260 B1
KR1020130002252 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
류광선
서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호 (대치동, 대치아이파크아파트)
홍정의
울산광역시 동구 남목12길 17, 103동 404호 (동부동, 남목현대아파트)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 9 항

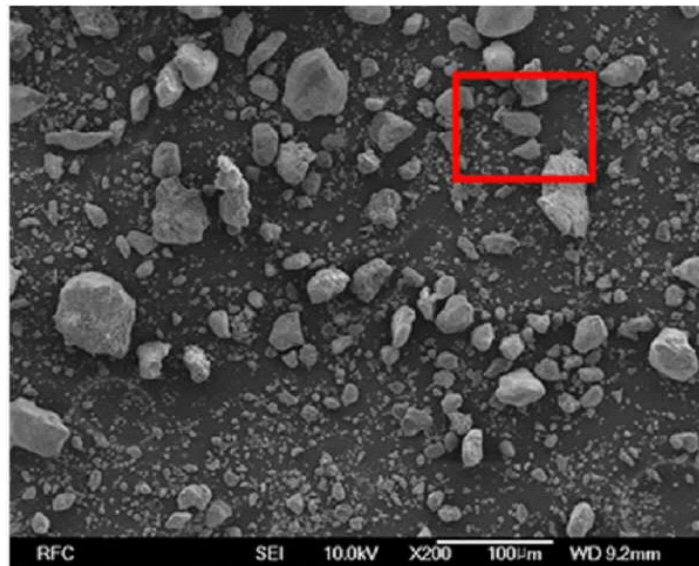
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 손난로 폐기물로부터 유래된 철산화물을 포함하는 음극 활물질

(57) 요약

본 발명은 철산화물을 포함하는 음극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 음극 활물질은, 사용 후 버려지는 일회용 손난로 폐기물로부터 철산화물을 회수하여 제조함으로써, 제조 비용의 절감 및 환경오염 방지 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

철산화물 및 활성탄을 포함하는 폐기물을 수득하는 단계; 및
상기 폐기물로부터 철산화물을 수득하는 단계를 포함하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
폐기물을 수득하는 단계는, 사용이 완료된 일회용 손난로로부터 수득하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
폐기물은, 철산화물 100 중량부 및 활성탄 0.1 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
철산화물을 수득하는 단계는,
폐기물을 정제하는 단계를 포함하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
폐기물을 정제하는 단계는,
폐기물을 용매에 침지하여 세척하는 단계를 포함하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
음극 활물질 제조방법은,
철산화물을 수득하는 단계 이후에, 철산화물을 열처리 하는 단계를 더 포함하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

철산화물을 열처리 하는 단계는,

300 내지 900 ℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

철산화물을 열처리 하는 단계는,

400 내지 600 ℃ 에서 30 내지 180분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

수득된 철산화물은,

평균 입경이 10 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 철산화물을 포함하는 음극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 노트북, 휴대폰과 같은 휴대용 전자기기의 보편화 및 전기자동차, 스마트 그리드 등의 대용량 에너지 저장 장치의 필요성에 따라 에너지 소자영역에서 리튬 이온 이차전지(LIB, Lithium Ion Secondary Battery) 및 슈퍼 커패시터(supercapacitor)에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 종래, 상용화되어 있는 리튬 이차전지는 안정성, 가격, 수명 등에서 장점이 있는 그래파이트와 같은 탄소계 소재를 음극 활물질로 사용하고 있다. 그러나 결정성이 잘 발달하여도 이론적으로 6개의 탄소 원자당 최대 1개의 리튬 이온만을 저장(LiC_6)할 수 있기 때문에 약 372 mAh/g이라는 제한된 용량의 한계가 있다. 반면, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등과 같은 합금계 음극 활물질은 기존 흑연계에 비하여 Sn은 약 990 mAh/g, Si은 약 4200 mAh/g의 높은 이론용량을 가진다.

[0004] 그러나, 합금계 음극 활물질은 리튬 이온 충전 시 합금상을 형성하고, 방전 시 원래의 단원소 물질로 돌아가는 합금/비합금 반응으로 리튬 이온의 이동이 일어나는데, 이 경우, 리튬 이온의 삽입/탈리에 의한 금속 전극의 부피팽창으로 인해 비가역 용량이 증가하여 용량유지 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 표면에 탄소 및 무기질을 코팅하거나 결정성장방향을 조절하는 등 부피팽창 문제를 해결하려는 노력으로, 일부에 한해서 상업적으로 사용하려는 추세이나 아직까지는 개발이 필요한 실정이다.

[0006] 또한, NiO, MnO Co₃O₄, Fe₃O₄와 같은 M_xO_y 형태의 금속산화물 역시 이차전지의 전극물질로 쓸 수 있지만, 이러한 금속산화물들은 리튬과의 전환반응으로 인해 반응전압이 높고 부피팽창과 입자의 뭉침으로 인해 용량을 유지하지 못한다는 단점이 있다. 특히 Fe₃O₄는 924mAh/g의 높은 이론용량을 가지며 풍부한 자원인 철(Fe)을 이용하기 때문에 탄소코팅, 그래핀(grapheme)과의 복합체를 형성하므로써 단점을 극복하려는 연구가 많이 진행되고 있지만 그래핀의 높은 단가 및 공정비용으로 상용화에 이르기까지는 못미치는 실정이다.

[0007] 한편, 겨울철 추운 날씨에 사용하는 일회용 손난로(일명 핫팩)는 싼 가격과 간단한 사용방법 덕분에 많이 이용되고 있으며, 특히 군대에서 혹한기 훈련 시 필수품으로 사용량이 증가하고 있다. 이러한 일회용 손난로의 소재는 철 분말, 활성탄 및 기타 촉매로 구성되어 있으며, 사용 시 철 분말이 공기 중의 산소와 만나 철산화물로 변화할 때의 산화열을 이용하게 된다. 하지만 일회용 손난로는 지속시간이 24시간 이내로 일회 사용한 후에는 아무런 처리 없이 버려지고 있는 실정이다.

[0008] 따라서, 사용 후 폐기되는 일회용 손난로의 주물질인 철산화물을 에너지 저장장치의 전극물질로 재사용하는 방안에 관한 연구가 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1340864호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 사용 후 폐기되는 손난로로부터 폐기물을 회수하여, 음극 활물질로 활용함으로써, 이차전지를 제조하는데 소요되는 비용의 절감 및 환경오염의 방지에 도움이 되는 음극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 철산화물 및 활성탄을 포함하는 폐기물을 수득하는 단계; 및

[0012] 상기 폐기물로부터 철산화물을 수득하는 단계를 포함하는 음극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 평균 입경이 10 내지 100 μm 이며,

[0014] 하기 수학적 1 및 2의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 철산화물을 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

[0015] [수학적 1]

[0016] $0.5 \leq P_1/P_0 \leq 3$

[0017] [수학적 2]

[0018] $1 \leq P_1/P_2 \leq 2$

[0019] 상기 수학적 1 및 2에서,

[0020] P₀는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 20^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타내며,

[0021] P₁는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 35^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타내고,

[0022] P₂는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 63^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타낸다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 음극 활물질은, 사용 후 버려지는 일회용 손난로 폐기물로부터 철산화물을 회수하여 제조함으로써, 제조 비용의 절감 및 환경오염 방지 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 제조예 1의 입자 형태를 관찰한 사진이다.

도 2는 도 1의 부분 확대도이다.

도 3은 본 발명에 따른 제조예 2의 입자 형태를 관찰한 사진이다.

도 4는 도 3의 부분 확대도이다.

도 5는 비교제조예의 입자 형태를 관찰한 사진이다.

도 6은 도 5의 부분 확대도이다.

도 7은 제조예 1, 2 및 비교제조예의 결정성을 X-회절로 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1의 전지성능을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 2의 전지성능을 나타내는 그래프이다.

도 10은 실시예 1과 2의 충방전 용량 및 안전성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0027] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0031] 본 발명에서, '중량부'란 개별성분간의 함량 비율을 의미한다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

[0033] 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법은, 철산화물 및 활성탄을 포함하는 폐기물을 수득하는 단계; 및

[0034] 상기 폐기물로부터 철산화물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 철산화물은, 철분말일 수 있으며, 상기 철분말은 발열이 가능한 수분철분말, 주철분말, 강철분말, 환원철분말, 분무철분말, 스폰지 철분말, 전해질 분말 등을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 철산화물은 Fe_3O_4 일 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 폐기물은, 촉매를 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 촉매는 발열촉매제일 수 있다. 상기 촉매의 예를 들면, 마그네슘과 알루미늄의 혼합물, 산화마그네슘, 산화철, 알루미늄, 아연, 분말철분, 수산화칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화철, 규산마그네슘, 탄산칼슘, 산화칼슘, 규산칼슘, 규산알루미늄, 탄산칼슘, 염화칼슘, 염화마그네슘, 합성하이드로탈사이트 등을 포함할 수 있다.

- [0037] 본 발명에 따른 폐기물을 수득하는 단계는, 사용이 완료된 일회용 손난로로부터 수득하는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 상기 일회용 손난로는, 사용 시 철 분말이 공기 중의 산소와 접촉하여 산화반응을 일으켜, 철산화물로 변할 때의 산화열을 이용하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 일 회 사용 후 재사용이 불가능한 일회용 손난로일 수 있다. '사용이 완료된 일회용 손난로'란 손난로의 주 원료인 철 분말이 공기 중의 산소와 완전히 반응한 후 철산화물로 변하여, 산화열을 모두 발산하고, 열이 모두 식은 상태의 손난로를 의미한다. 또한, 상기 폐기물은, 일회용 손난로의 철 분말이 공기 중의 산소와 완전히 접촉한 후 발생된 산화열이 모두 식어서 변한 철산화물을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법은, 사용 후 폐기되는 일회용 손난로의 주물질인 철산화물을 에너지 저장 장치의 전극물질로 재사용함으로써 저렴한 가격으로 제조가 가능하고, 환경오염을 방지하는 효과를 나타낸다. 상기 에너지 저장장치는 리튬이차전지 및 슈퍼커패시터를 포함할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 폐기물은, 철산화물 100 중량부 및 활성탄 0.1 내지 20 중량부를 포함하는 것일 수 있다. 상기 활성탄은, 본 발명에 따른 철산화물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부 범위로 포함될 수 있다. 구체적으로 상기 활성탄은 철산화물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부 또는 0.1 내지 5 중량부 범위로 포함될 수 있다. 이 때, 촉매는 철산화물 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량부 범위로 포함될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 철산화물을 수득하는 단계는, 폐기물을 정제하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 폐기물을 정제하는 단계는 철산화물로부터 이물질을 제거하는 단계일 수 있으며, 상기 이물질은 활성탄 및 촉매일 수 있다.
- [0042] 상기 폐기물을 정제하는 단계는, 철산화물, 활성탄 및 촉매 성분을 포함하는 폐기물을 용매에 침지하여 세척하는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 사용 가능한 용매로는, 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 아세톤(acetone) 및 묽은 염산(dilute hydrochloric acid)으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 극성용매; 또는 벤젠(benzene), 사염화탄소(carbon tetrachloride) 및 헥산(hexane)으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 무극성용매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 용매는 물, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 톨루엔, 에틸렌, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 헥산, 테트라하이드로퓨란, 데칸, 이소프로판올, 아세트산에틸 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 용매는 물과 에탄올이 사용될 수 있다.
- [0043] 상기 정제단계를 거친 철산화물은 Fe_3O_4 일 수 있다. 구체적으로, X선 회절 분석을 수행하여 결정성을 확인하였을 때, Fe_3O_4 의 피크와 일치할 수 있다(실험예 2 및 도 7 참조).
- [0044] 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법은, 철산화물을 수득하는 단계 이후에, 철산화물을 열처리 하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 철산화물을 열처리 하는 단계는, 300 내지 900 °C에서 수행하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 열처리 온도는, 300 내지 900°C, 400 내지 800 °C 또는 450 내지 700 °C 범위일 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 철산화물을 열처리 하는 단계는, 400 내지 600 °C 에서 30 내지 180분 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위 내에서 열처리가 수행되는 경우 충분한 표면 개질 효과를 얻어, 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지의 방전 용량을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 이때, 열처리가 수행되어 표면 개질된 철산화물은 Fe_2O_3 일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 철산화물을 열처리하는 단계는, 수소, 질소, 공기, 산소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스를 포함하는 분위기; 또는 진공 하에서 수행될 수 있다.
- [0048] 상기 열처리 하는 단계는, 수득된 철산화물인 Fe_3O_4 을 Fe_2O_3 로 산화시키는 단계일 수 있으며, 상기 열처리된 철산화물은 Fe_2O_3 일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 단계를 거친 철산화물은, X선 회절 분석을 수행하여 결정성을 확인하였을 때, Fe_2O_3 의 피크와 일치할 수 있다(실험예 2 및 도 7 참조).
- [0049] 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법에서, 수득된 철산화물은, 평균 입경이 10 내지 100 μm 일 수 있다. 구체적으로 상기 수득된 철산화물의 평균 입경은 10 내지 100 μm , 20 내지 80 μm 또는 30 내지 60 μm 일 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명에 따른 음극 활물질을 상세하게 설명하기로 한다.
- [0051] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 음극 활물질은, 하기 수학적식 1 및 2의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 철산화물을 포함할 수 있다.

- [0052] [수학식 1]
- [0053] $0.5 \leq P_1/P_0 \leq 3$
- [0054] [수학식 2]
- [0055] $0.5 \leq P_1/P_2 \leq 2$
- [0056] 상기 수학식 1 및 2에서,
- [0057] P_0 는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 20^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타내며,
- [0058] P_1 는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 35^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타내고,
- [0059] P_2 는, Cu-K α 선원을 사용한 분말 X선 회절에 의해 얻어지는 상기 활물질의 회절 패턴에 있어서, $2\theta = 63^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 피크의 강도를 나타낸다.
- [0060] 구체적으로, 본 발명에 따른 철산화물은, $2\theta = 35^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 회절피크가, $2\theta = 20^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 회절피크 보다 0.5 내지 3배 또는 0.5 내지 2배 강하게 나타날 수 있으며, $2\theta = 35^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 회절피크가, $2\theta = 63^\circ \pm 5.0^\circ$ 범위에 존재하는 회절피크 보다 0.5 내지 2배 또는 1 내지 2배 강하게 나타날 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 철산화물은 Fe_3O_4 와 유사 또는 동일한 회절피크를 나타낼 수 있으며, 상기 철산화물은 Fe_3O_4 일 수 있다. 본 발명에 따른 철산화물을 포함하는 음극 활물질은 이차전지의 방전 용량을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0062] 다른 하나의 예로서, 본 발명은 상기 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지 또는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0063] 본 발명에 따른 이차전지 또는 리튬이차전지는, 상온 $25^\circ C$, 0.01 내지 3.0 V의 전압 범위, 전류 밀도 50 mA/g인 조건에서, 20회 충방전을 실시하였을 때, 650 mAh/g 이상의 용량을 유지하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 조건에서 충방전을 50회 이상 실시하여도, 650 mAh/g 이상의 용량이 유지되는 것일 수 있다(실험예 3 및 도 10 참조).
- [0064] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 이차 전지는 양극, 음극, 그리고 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체를 포함할 수 있다. 상기 전극 조립체는 전지 용기에 수납되어 전해액을 함침하고 있으며, 상기 전지 용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 포함한다.
- [0065] 상기 음극은 전술한 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 등의 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 바인더로는, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스/스티렌-부타디엔리버, 히드록시프로필렌 셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부 또는 5 내지 20 중량부로 혼합될 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 도전재로는, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 슈퍼-피 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 철산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로 상기 바인더는 슈퍼-피 블랙이 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 도전재는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부 또는 5 내지 20 중량부로 혼합될 수 있다.

- [0070] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 이차전지는, 상온 25 ℃, 0.01 내지 3.0 V 및 50 mA/g 의 전류밀도의 조건에서, 10 사이클 후 방전용량이 650 mAh/g 일 수 있다. 구체적으로 실험예 3 및 도 10을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 4에 따른 이차전지의 방전 용량이 10 사이클 후에도 950 mAh/g으로 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0072] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] **제조예 1: 정제된 철산화물 제조**
- [0074] 1. 손난로 폐기물로부터 철산화물 수득
- [0075] 시중에서 구매한 일회용 손난로를 사용을 완료(공기와 완전히 반응)한 후, 열이 완전히 식은 뒤 개봉하여, 폐기물을 얻었다.
- [0076] 2. 수득된 철산화물 정제
- [0077] 상기 단계에서 얻은 손난로 폐기물 100g을 3차 증류수 500 mL에 담지한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하고, 용액만 따라 버렸다. 증류수에 의해 세척된 철산화물에 3차 증류수 500 mL를 또 다시 부어 1시간 동안 교반하고, 용액만 따라 버리는 과정을 두 번 반복하였다. 그 후, 에탄올 300 mL를 철산화물에 부어 2시간 동안 교반하고 여과하여, 정제된 철산화물을 얻었다. 도 1은 정제 단계를 거친 철산화물을 관찰한 사진이며, 도 2는 도 1의 부분 확대도이다.
- [0078] **제조예 2: 정제 및 열처리된 철산화물 제조**
- [0079] 1. 손난로 폐기물로부터 철산화물 수득
- [0080] 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0081] 2. 수득된 철산화물 정제
- [0082] 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0083] 3. 정제된 철산화물 열처리
- [0084] 상기 단계에서 정제된 철산화물 50g을 도가니에 넣고 아르곤 기체로 채워진 500 ?의 전기로에서 2시간 동안 열처리를 수행하여, 열처리된 철산화물을 얻었다. 도 3은 열처리를 완료한 철산화물을 관찰한 사진이며, 도 4는 도 3의 부분 확대도이다.
- [0085] **비교제조예**
- [0086] 정제를 수행하지 않은 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 철산화물을 얻었다. 도 5는 비교제조예의 철산화물을 관찰한 사진이며, 도 6은 도 5의 부분 확대도이다.
- [0087] **실시예 1: 정제된 철산화물을 사용한 리튬이차전지**
- [0088] 상기 제조예 1에 의한 철산화물 80 중량부, 도전재로써 슈퍼 피(super P) 10 중량부, 바인더로써 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose)를 10 중량부를 N-메틸 피롤리돈 3mL에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 호일에 코팅하고, 12시간 동안 80℃ 에서 건조한 후 롤프레스를 수행하여, 음극판을 제조하였다. 제조된 음극판, 금속리튬, 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 에틸렌 카보네이트와 디메틸카보네이트가 1:1(v/v)로 혼합된 용액에 LiPF₆을 1몰 농도로 용해하여 제조한 전해액을 이용하여 코인형 반쪽 전지(2031 coin type cell)을 제조하였다.
- [0089] **실시예 2: 열처리된 철산화물을 사용한 리튬이차전지**
- [0090] 제조예 1이 아닌 제조예 2에 의한 철산화물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0091] **실험예 1: 입자형태 관찰**
- [0092] 상기 제조예 1, 제조예 2 및 비교제조예에 따른 세 종류의 철산화물 입자형태를 확인하기 위해, 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였다. 결과는 도 1 내지 6에 나타내었다. 도 1은 제조예 1의 입자를 관찰한 사진이며, 도 2

는 도 1의 부분 확대도이고, 도 3은 제조예 2의 입자를 관찰한 사진이며, 도 4는 도 3의 부분 확대도이고, 도 5는 제조예 1의 입자를 관찰한 사진이며, 도 6은 도 5의 부분 확대도이다.

[0093] 도 1, 도3 및 도 5를 살펴보면, 제조예 1, 2 및 비교제조예에 따른 세 종류의 철산화물 모두 평균 입자 크기가 100 μm 이내인 것을 확인할 수 있다.

[0094] 실험예 2: 결정성 평가

[0095] 상기 제조예 1 및 2에 따른 철산화물의 결정성을 평가하기 위해, X선 회절 분석을 수행하였다. 먼저 제조예 1 및 2에서 얻은 철산화물을 막자사발을 이용하여 분말형태로 같은 후, 상기 분말을 시료 홀더 위에 고르게 분포시켜 결정성을 측정하였다. 이때, 결정성 측정에 사용된 측정 기기는 Rigaku ultra-X($\text{Cu K}\alpha$ radiation, 40 kV, 120 mA)를 사용하였으며, 1.5406Å 파장을 주사하며, 2 θ 에서 10 내지 120° 범위로 0.02° /sec의 주사속도로 X선 회절 패턴을 얻었다. 결과는 도 7에 나타내었다. 도 7에서 A는 제조예 1이고, B는 제조예 2이며, C는 정제 전의 철산화물인 비교제조예이다.

[0096] 도 7를 참조하면, 제조예 1에 의해 제조된 철산화물(A)은 Fe_3O_4 의 피크와 일치하고, 제조예 2에 의해 제조된 철산화물(B)은 Fe_2O_3 의 피크와 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 실험예 3: 전지성능 평가

[0098] 상기 실시예 1 및 4에 의해 제조된 리튬 이차전지의 전지성능 및 방전 용량을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 방전용량 평가는, 상온 25°C에서 실시하였고, 이 때 충전과 방전의 전압범위는 0.01 내지 3.0 V, 인가된 전류는 50 mA/g였다. 실험 결과는 도 8 내지 도 10에 나타내었다. 도 8은 실시예 1에 의한 리튬 이차전지의 첫 번째와 두 번째 사이클의 방전 용량을 나타낸 것이다. 도 8을 참조하면, 정제된 철산화물을 사용한 리튬 이차전지의 경우, 첫 번째 사이클에서의 방전용량은 1120 mAh/g 였으며, 두 번째 사이클에서의 방전 용량은 812 mAh/g으로 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0099] 도 9는 실시예 2에 의한 리튬 이차전지의 첫 번째 및 두 번째 사이클의 방전 용량을 나타낸 것이다. 도 9를 참조하면, 정제 및 열처리된 산화물을 사용한 리튬 이차전지의 경우, 첫 번째 사이클에서의 방전용량은 1170 mAh/g 였으며, 두 번째 사이클에서의 방전 용량은 852 mAh/g으로 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0100] 도 10에서 A는 실시예 1이고, B는 실시예 2이며, 실시예 1 및 2에 의한 리튬 이차전지의 50 회 사이클까지의 방전 용량을 비교하여 나타낸 것이다.

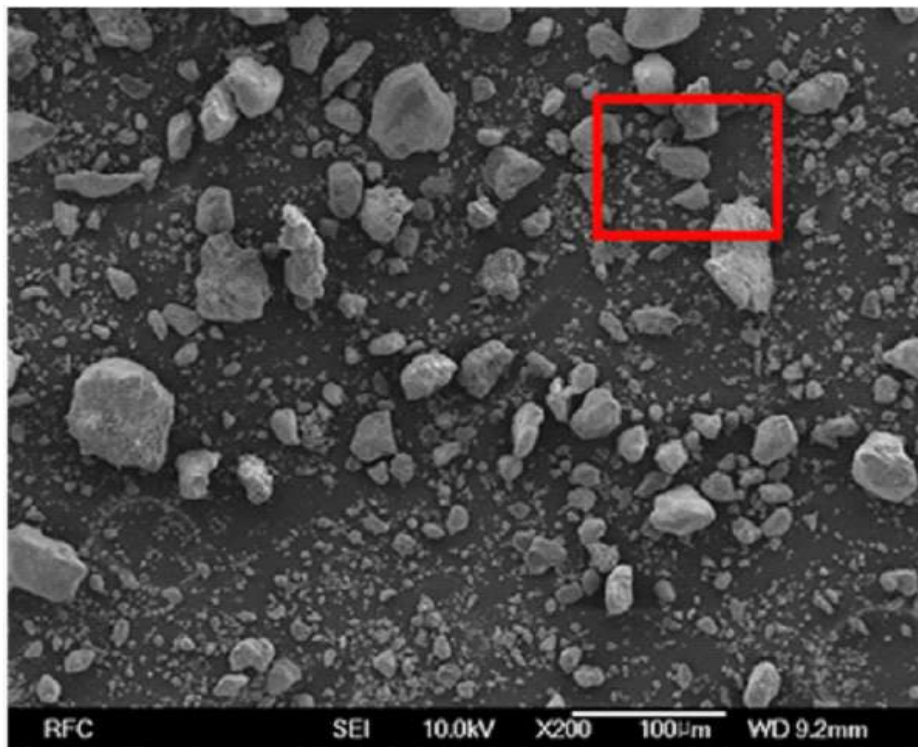
[0101] 도 10을 참조하면, 20 회 사이클 까지는 실시예 1 및 2 모두 650 mAh/g 이상의 용량이 유지되지만, 50 회 이상 사이클을 진행하였을 때 정제된 철산화물을 사용한 실시예 1의 방전용량이 더 안정적이고, 높게 유지되는 것을 확인하였다.

[0102] 이에 따라, 본 발명에 따른 정제된 철산화물을 사용한 전지는, 안정성 및 방전 용량이 우수한 것을 확인하였다.

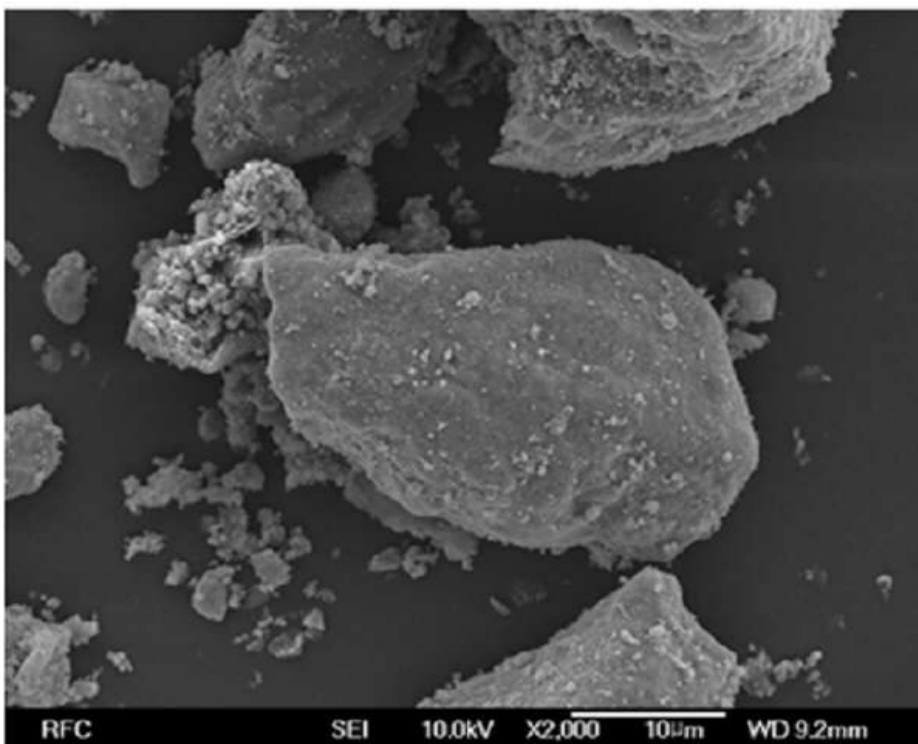
[0103] 따라서, 본 발명에 따른 음극 활물질은 손난로 폐기물로부터 유래된 철산화물을 정제 또는 열처리 하여 제조함으로써, 제조 비용의 절감 및 환경 오염을 방지하는 효과를 나타냄과 동시에, 고율 충방전 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면

도면1



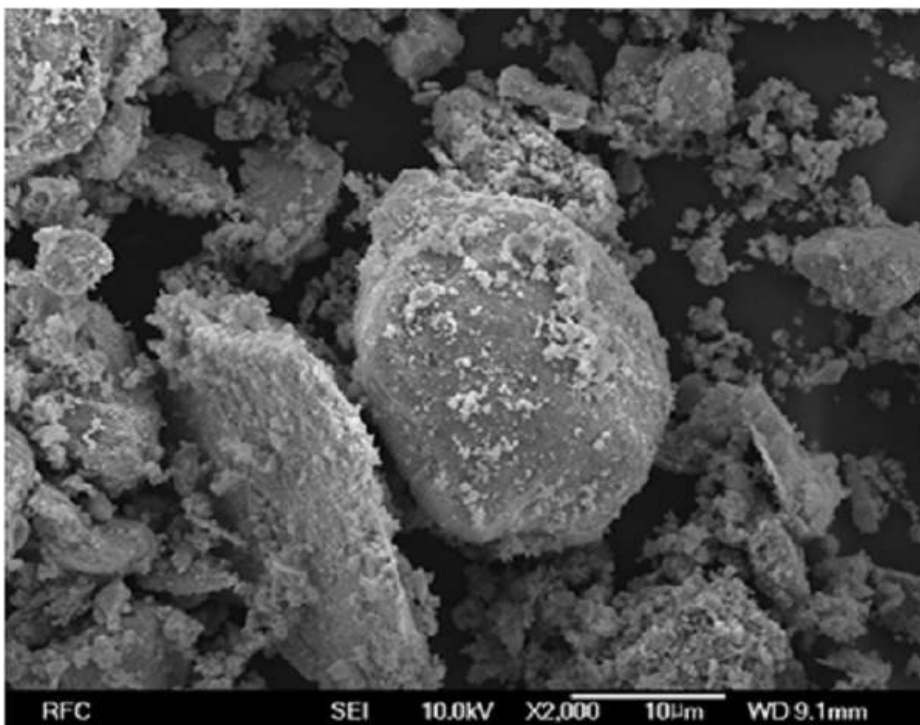
도면2



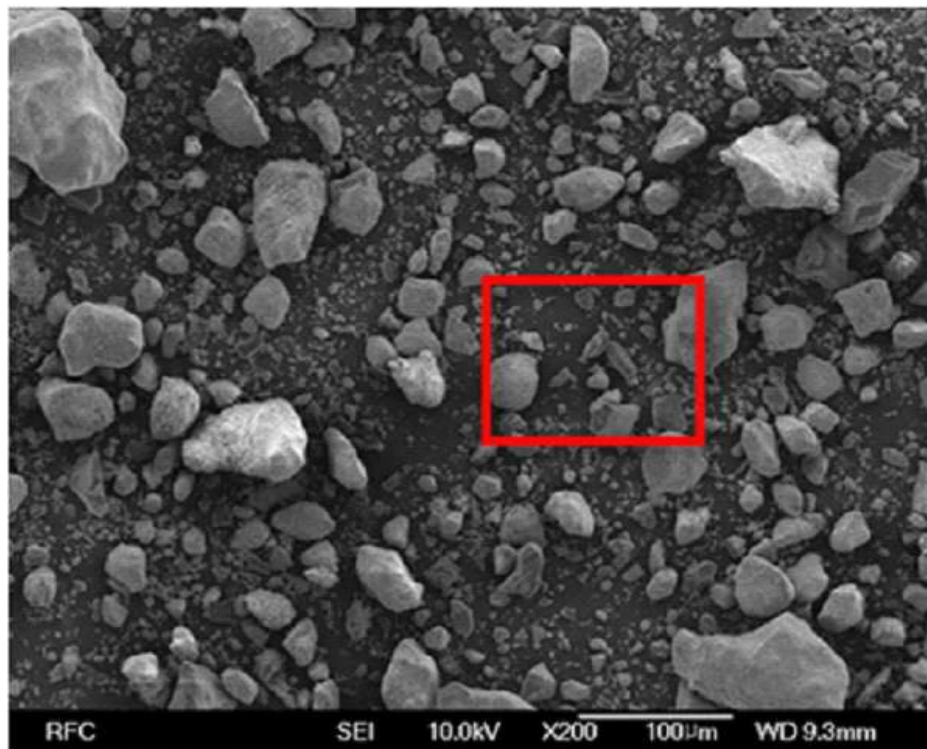
도면3



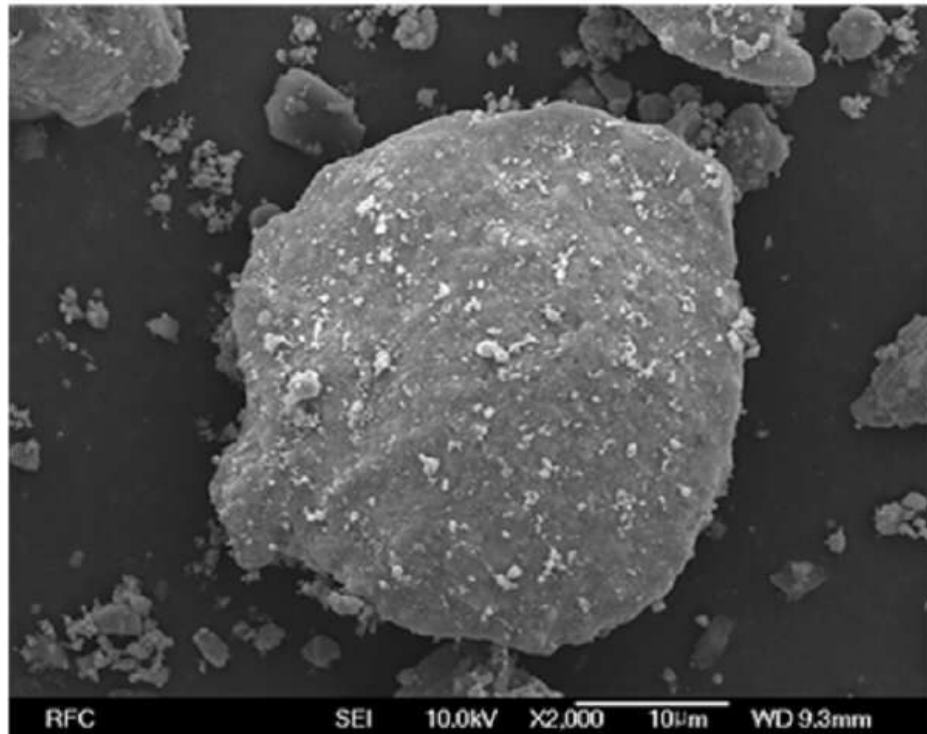
도면4



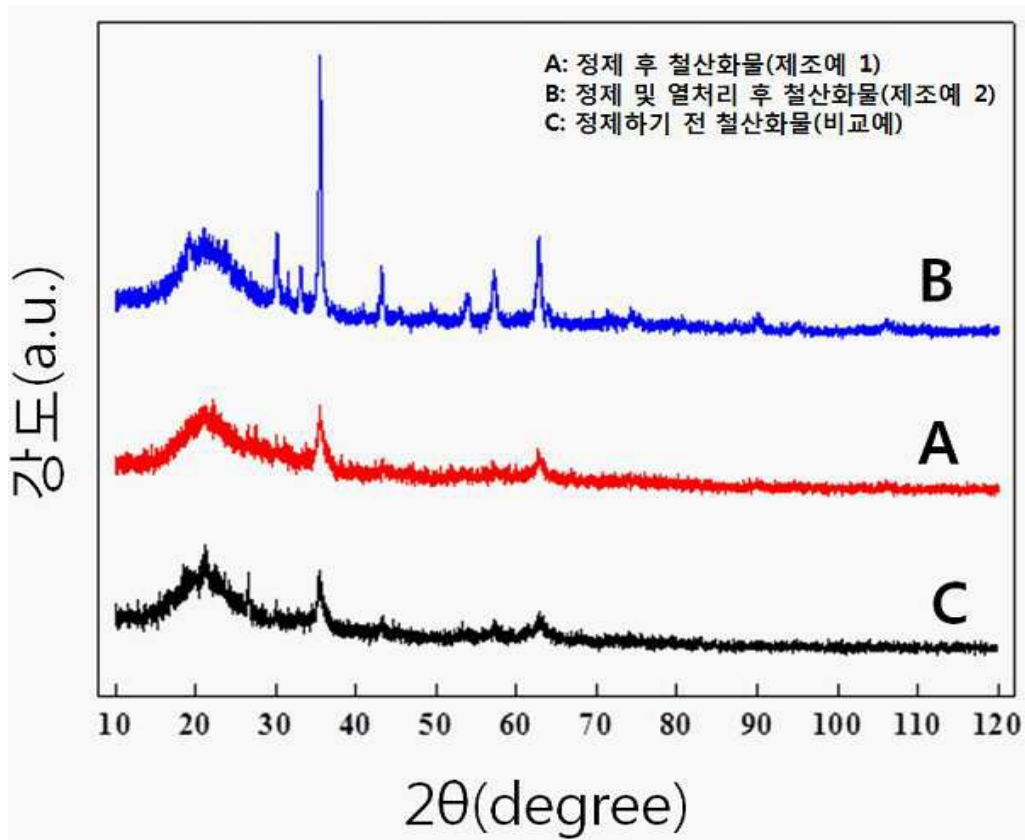
도면5



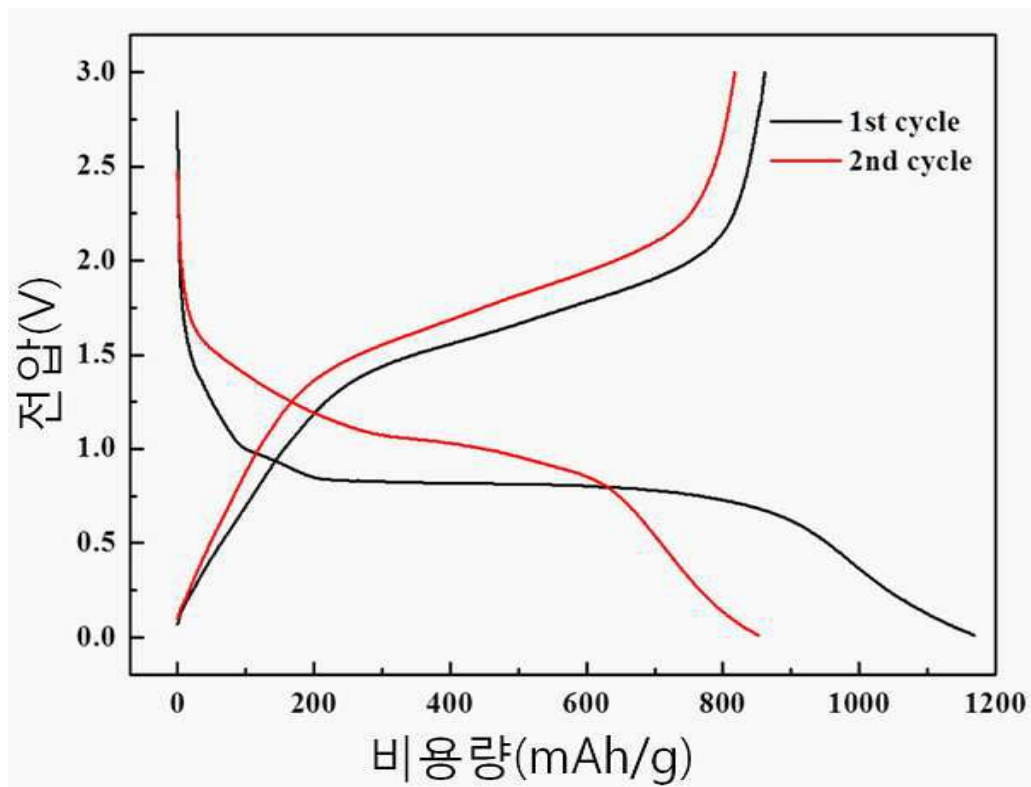
도면6



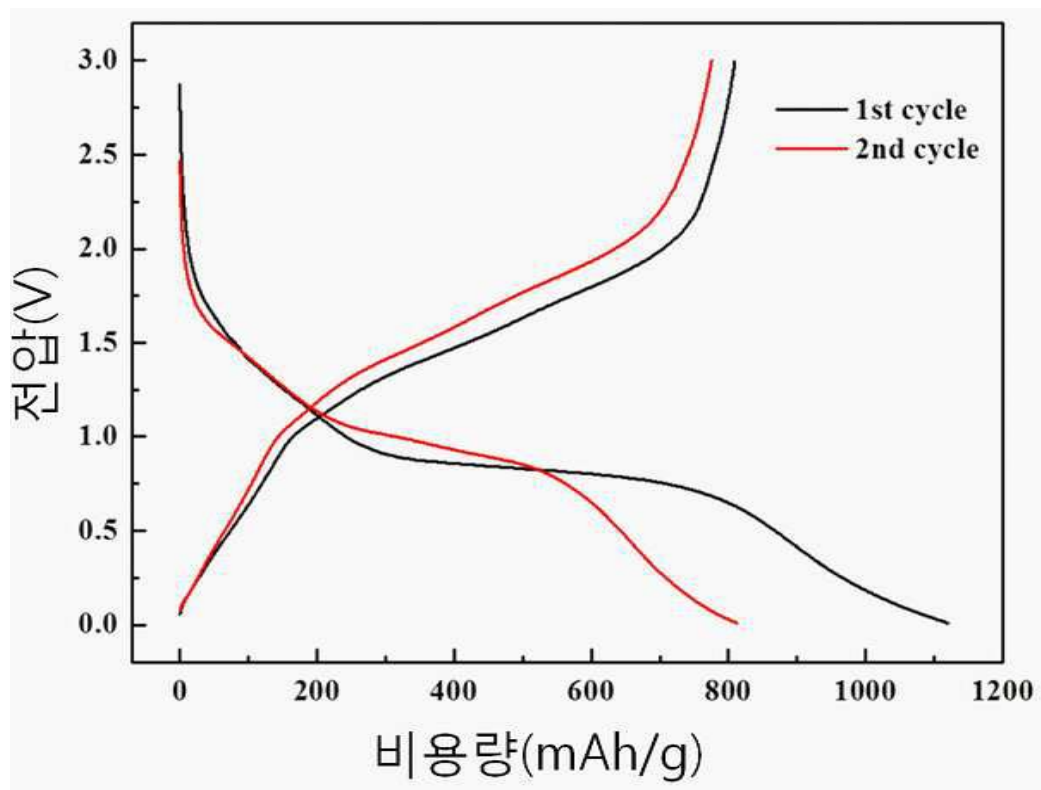
도면7



도면8



도면9



도면10

