



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0156687
(43) 공개일자 2024년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/133 (2010.01) C01B 32/05 (2017.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2023-0053123

(22) 출원일자 2023년04월24일

심사청구일자 2023년04월24일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 101-1502

무루간 난타고팔

경기도 수원시 영통구 매영로415번길 46, 302호

(74) 대리인

위병갑

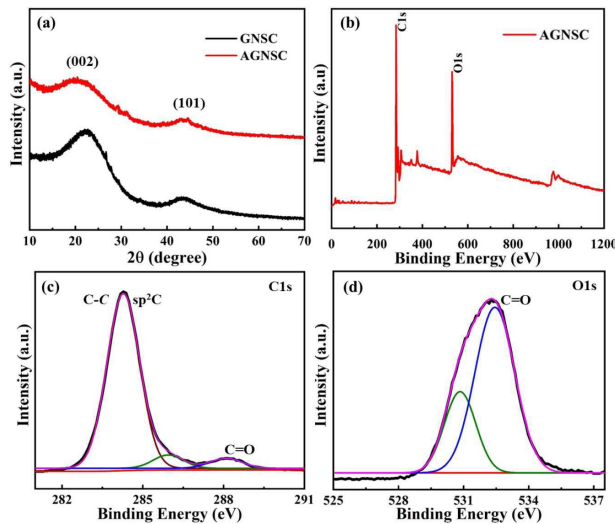
전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

본 발명은 KOH로 활성화한 유기성 폐기물을 하소하여 제조한 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

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	1/1
과제수행기관명	SECRET PROJECT
연구기간	2020.11.27 ~ 2023.11.26

명세서

청구범위

청구항 1

유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소는 유기성 폐기물을 KOH로 활성화시킨 후 하소하여 제조한 것인, 리튬이차전지용 음극물질.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 유기성 폐기물 메조포러스 탄소는 유기성 폐기물을 KOH와 1:1의 중량비로 혼합하여 활성화시킨 후 하소하여 제조한 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기성 폐기물은 땅콩 껍질, 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, 솔방울, 사독 껍질, 아보카도 껍질, 아르간 껍질, 포도 껍질, 망고 껍질, 무 껍질, 당근 껍질, 양파 껍질 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 리튬이차전지용 음극물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기성 폐기물 메조포러스 탄소는 1 내지 5 nm의 기공 크기를 갖는 것인, 리튬이차전지용 음극물질.

청구항 6

유기성 폐기물을 KOH와 혼합하여 활성화시키는 단계(단계 1); 및

단계 1에서 얻은 활성화된 유기성 폐기물을 하소시키는 단계(단계 2);를 포함하는, 리튬이차전지용 음극물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기성 폐기물은 땅콩 껍질, 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, 솔방울, 사독 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 1에서 상기 유기성 폐기물을 KOH와 1:1의 중량비로 혼합하여 활성화시키는 것인, 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 단계 2에서 300 내지 600℃에서 1차 하소 및 700 내지 900℃에서 2차 하소하는 것인, 제조방법.

청구항 10

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

청구항 11

제10항의 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 KOH로 활성화한 유기성 폐기물을 하소하여 제조한 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전세계적으로 전류의 사용이 급증하고 있어 화석 연료를 대체하기 위한 새로운 에너지원에 대한 탐색 및 연구가 필요하다. 최근에는 태양, 물, 바람 및 지열 등과 같은 간헐적 전력원으로부터 깨끗하고 지속적인 에너지를 얻는 것에 초점을 맞추고 있다. 몇십년 동안, 리튬-이온 배터리 (LIBs)는 메모리 효과의 결여 이외에도 이의 작은 크기, 긴 수명, 높은 전력 밀도 및 낮은 자가 방전을 등에 의해 휴대용 전자제품 및 하이브리드 자동차에 사용되는 충전가능한 배터리로서 각광받고 있다. LIBs의 전기화학적 특성은 전극의 활물질에 의해 상당부분 결정되는 것으로 알려져 있다. 372 mAh/g의 이론상 용량을 갖는 그래파이트는 안정적인 구조, 우수한 전기 전도성, Li/Li^+ 에 비해 낮은 운전 저압 및 장기 사이클링 성능을 갖고 있어 상업적 LIBs의 음극 물질로 가장 많이 쓰이고 있다.

[0003] 그러나, 그래파이트는 제한된 용량 및 낮은 율 용량 (rate capability)을 가지고 있어 대용량 에너지 저장을 필요로 하는 고에너지-밀도 장치에 사용이 제한된다. 최근, 1000-4000 mAh/g의 높은 용량을 갖는 전이금속 산화물 (예를 들어, Co_3O_4 , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3)뿐만 아니라 Si, Sn, 및 이들의 산화물과 같은 차세대 고용량 음극 물질이 개발 및 연구되고 있다. 그러나 낮은 전류 속도에도 빠른 용량 감소를 보이고 있어 이들의 실제 성능은 예상보다 훨씬 낮았다. 이러한 문제는 충전/방전 동안 이들 전극 물질의 대용량 변동, 전극의 분쇄 및 이로 인한 인접 입자 사이의 전기적 접촉의 손실에 의해 발생한 것으로 밝혀졌다. 그 결과, 탄소질 물질이 저에너지 소비 공정을 통해 비용-효율적이고 재생가능한 자원으로부터 유래되므로, 탄소질 물질이 고성능의 차세대 LIBs에 사용할 수 있는 지속가능한 전극 물질로서 여전히 사용되고 있다.

[0004] 최근, 볏짚, 왕겨, 커피 껍질, 농작물 줄기, 녹차 및 사이잘과 같은 바이오매스 폐기물로부터 제조한 탄소 전극 물질에 대한 관심이 증가하고 있다. 탄소-기반 음극 물질에 대한 연구에 의해 다공성 탄소가 우수한 용량 및 높은 사이클 안정성과 같은 명백한 이점을 가짐이 밝혀졌다. 마이크로포어 및 메조포어는 Li 이온의 용이한 수송에 의해 구조 및 성능을 상당히 개조하여 전하-이동 과정 동안 전극 및 전해질 사이의 접촉을 증가시켰다. 비용 효율 및 다공성 구조를 고려하여 에너지 저장 장치에서 전극으로서 활성 탄소 (AC)의 사용이 증가하고 있다. 여러 분야에 광범위하게 적용할 수 있는 재충전가능한 배터리를 얻기 위해 대량생산이 가능한 고성능 전극 물질의 개발이 요구되고 있다.

[0005] 콩과 작물인 땅콩은 씨앗과 오일을 얻기 위해 경작되고 있으며, 세계에서 가장 가치 있는 농산물 중 하나이다. 그러나 땅콩의 씨앗이 주로 소비되고 껍질은 유기성 폐기물로서 버려지고 있다. 전 세계적으로 매년 750만톤의 땅콩 껍질이 활용되지 못하고 유기성 폐기물로서 배출되고 있다. 대부분의 땅콩 껍질은 소각하거나 매립되는데 이로 인해 환경적 문제도 발생할 수 있다. 따라서, 땅콩 껍질과 같은 유기성 폐기물을 활용하는 새로운 기술의 개발이 필요하다. 폐기물을 줄이고 에너지 분야에서의 활용을 위해 이러한 유기성 폐기물 유래 탄소를 LIBs용 음극 물질로서 사용하기 위한 여러 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2508380호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이에, 본 발명의 발명자들은 유기성 폐기물인 땅콩 껍질을 KOH로 활성화시킨 후 하소공정을 거쳐 최종 메조포러스 구조를 가진 탄소를 합성하고, 이의 물리적-화학적 및 전기화학적 특성을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0008] 이에 따라, 본 발명은 유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극물질을 제공한다:
- [0010] 또한, 본 발명은 유기성 폐기물을 KOH와 혼합하여 활성화시키는 단계(단계 1); 및 단계 1에서 얻은 활성화된 유기성 폐기물을 하소시키는 단계(단계 2);를 포함하는, 리튬이차전지용 음극물질의 제조방법 을 제공한다:
- [0011] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 음극물질을 포함하는 리튬이차전지용 전극을 제공한다.
- [0012] 아울러, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명은 유기성 폐기물인 땅콩 껍질을 이용하여 KOH 활성화 및 소성의 간단한 공정으로 용이하게 메조포러스 탄소를 얻을 수 있어, 환경적 및 비용적 측면에서 효율적이다. 또한, 본 발명에 따른 메조포러스 탄소는 기존의 음극 활물질인 그래파이트 흑연을 대체할 수 있는 우수한 전기화학적 성능을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 GNSC 및 AGNSC 물질의 (a) XRD 패턴, (b) AGNSC의 측량 스캔 결과 및 (c-d) 각각 C1s 및 O1s의 XPS 코어 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 2는 GNSC 및 AGNSC 물질의 (a) 저해상도 및 (b) 고해상도 HR FE-TEM 이미지의 형태학적 진화를 나타낸 것이다.
- 도 3은 GNSC 및 AGNSC 물질의 (a) 라만 스펙트럼, (b) 질소 흡착-탈착 등온선 및 (c) BJH 방법에 의해 얻어진 AGNSC의 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.
- 도 4는 (a-b) 각각 GNSC 및 AGNSC 물질의 Differential capacity vs. voltage (dQ/dV) 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 5는 (a-b) 각각 GNSC 및 AGNSC 물질의 200 mA/g의 전류 밀도에서 0.01-3.0 V 사이의 컷-오프 전압을 갖는 정전류식 충전/방전 프로파일을 나타낸 것이다.
- 도 6은 (a-b) 각각 GNSC 및 AGNSC 물질의 다른 밀도를 갖는 을 용량 및 (c) 200 mA/g의 전류 밀도에서 GNSC 및 AGNSC 물질의 사이클링 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0018] 본 발명은 유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소를 포함하는 리튬이차전지용 음극물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 상기 유기성 폐기물 유래 메조포러스 탄소는 유기성 폐기물을 KOH로 활성화시킨 후 하소하여 제조한 것일 수 있

으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0020] 구체적으로, 상기 리튬이차전지용 음극물질은 유기성 폐기물을 KOH와 혼합하여 활성화시키는 단계(단계 1); 및 단계 1에서 얻은 활성화된 유기성 폐기물을 하소시키는 단계(단계 2)에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0021] 상기 단계 1에서 상기 유기성 폐기물을 KOH과 1:1의 중량비로 혼합하여 활성화시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0022] 상기 단계 2에서 300 내지 600℃에서 1차 하소 및 700 내지 900℃에서 2차 하소할 수 있으며, 예를 들어 450℃에서 1차 하소 및 800℃에서 2차 하소할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0023] 상기 유기성 폐기물은 땅콩 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, 솔방울, 샤독 껍질, 아보카도 껍질, 아르간 껍질, 포도 껍질, 망고 껍질, 무 껍질, 당근 껍질, 양파 껍질, 감자 껍질 등일 수 있으며, 예를 들어 땅콩 껍질일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 상기 유기성 폐기물 메조포러스 탄소는 1 내지 5 nm의 기공 크기를 가질 수 있으며, 예를 들어 2.24의 평균 기공 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0026] 또한 본 발명은 본 발명의 리튬이차전지용 음극물질을 포함하는 리튬이차전지용 전극에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전극을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [0030] 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.
- [0032] <실시예>
- [0033] 실시예 1.
- [0034] 땅콩은 지역 시장에서 구입하여 껍질만 실험에 사용하였다. 땅콩 껍질 (GNS)을 물로 여러 번 세척하여 흙과 먼지를 제거하고 자연적으로 건조시킨 후 하기와 같이 두 단계로 하소하였다: 불활성 대기 하에서 450℃에서 2시간 및 800℃에서 3시간. 하소된 물질을 실온에서 식힌 후 증류수 (DI water) 및 에탄올로 세척하여 잔류물을 제거하였다. 세척된 탄소를 오븐에서 건조하여 땅콩 껍질-유래 탄소를 수득하고 이를 "GNSC"로 명명하였다. 물질에 다공성을 부여하기 위해 GNS 및 KOH를 1:1의 중량비로 혼합하여 KOH 활성화를 실시하였다. KOH 펠렛을 비커에 담긴 30 mL의 증류수에 용해시키고 GNS 산물을 KOH 용액과 혼합한 후 밤새 두었다. 잘 담궜진 GNS 및 KOH 혼합물을 80℃에서 약 5시간 동안 가열하여 증류수를 제거하였다. 그런 다음, 건조된 KOH/GNS 전구체를 GNSC 물질과 같이 두 단계에 걸쳐 하소를 실시하고, 최종 물질을 'AGNSC'로 명명하고 리튬 이온 배터리의 음극으로서 사용하였다.
- [0036] 실시예 2.
- [0037] 물질 특성화
- [0038] 제조된 물질의 결정 구조를 Cu-K 방사선 (1.5406 Å)을 사용하여 X-ray diffraction (XRD, M18XHF-SRA, Mac Science)으로 분석하였다. 샘플의 기능적 품질은 Raman spectrometer (inVia Raman microscope)를 사용하여 분석하였다. High-resolution field-emission scanning electron microscopy (HR FE-SEM, MERLIN, Carl Zeiss)를 사용하여 제조된 샘플의 형태학적 특성 및 교유 특성을 확인하였다. monochromatic Al K α X-ray source (Al-K line: 1486.6)를 사용하는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab2000, Thermo VG Scientific System)으로 표면 원소의 전자 원자가 상태 및 조성을 확인하였다. BELSORP-max equipment를 사용하여

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법으로 표면적 분석을 실시하였다. 기공 크기 및 부피 분석은 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method (BEL, Japan)으로 확인하였다.

[0040] 전기화학적 특성화

[0041] CR2032-유형 코인 셀을 아르곤 글러브 박스에서 제조하여 샘플의 전기화학적 특성을 분석하였다. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 80:10:10 중량비의 GNSC 또는 AGNSC, Denka Black, 및 polyvinylidene difluoride (PVDF)의 혼합물에 첨가하였다. 슬러리를 구리 호일 상에 코팅하고, 코팅된 전극을 밤새 공기 중에 건조하였다. 다음 날, 구리 전극을 120℃ 오븐에서 5시간 동안 건조하였다. 전극을 물-프레스하고 14-mm-지름 디스크로 자른 후 100℃의 진공 건조기에서 5시간 동안 두어 음극을 제조하였다. 약 0.6-1 mg의 활물질을 각 전극에 코팅하였다. 상기 제조된 전극을 음극으로, 리튬 금속 호일을 상대 전극으로, 에틸렌 카보네이트 (EC) 및 디에틸 카보네이트 (DEC) (1:1 vol%)에 용해된 1 M LiPF₆ 염을 전해질로, Celgard® 2320을 분리막으로 사용하여 LIB 만전지를 제조하였다. 만전지를 0.01-3.0 V 전압 범위에서 electrochemical cycler (Battery Tester 05001, HTC)를 사용하여 사이클링하였다.

[0043] 실시예 3

[0044] 물리화학적 특성화

[0045] 도 1(a)는 GNSC 및 AGNSC 물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 결과는 땅콩 껍질 탄소 및 활성화된 다공성 땅콩 껍질 탄소 물질이 자연적으로 무정형임을 나타냈다. 제조된 물질은 22.5° 및 43.6°의 2θ 값에서 각각 넓은 범위의 (002) 및 (101) 피크를 보였으며, 이는 흑연질 탄소가 합성 조건 하에서 형성됨을 나타내는 것이다. 제조된 탄소 물질의 회절 패턴에서 다른 원소의 추가 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 순수한 탄소가 형성되었음을 확인해 주었다. XPS 분석으로 물질에 존재하는 화학 원소를 확인하였다. 도 1(b-d)는 AGNSC 물질의 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 제조된 물질은 78.89% 탄소 및 21.11% 산소를 포함하며, 이는 하소 온도가 물질에서 다른 무기 원소를 제거함을 나타내는 것이다. 281 및 291 eV 사이의 C1s 스펙트럼은 각각 약 284.3 및 288.1 eV의 두 피크에 거의 들어맞았다 (도 1(c)). 284.3 eV에서의 피크는 sp² C-C 결합에 관련된 흑연질 탄소에 해당하고, 288.1 eV에서의 피크는 C=O에 해당한다. 산소 스펙트럼은 각각 531.1 및 532.4 eV에서의 두 피크에 들어맞았으며, 피크는 C=O 결합에 해당한다 (도 1(d)). 이러한 결과들은 물질이 전기화학적 성능에 유익한 흑연질 탄소를 포함하고 있음을 확인해 주었다. 제조된 물질의 형태 및 표면 성질을 HR FE-SEM 분석으로 확인하고 이미지의 이미지를 도 2에 나타냈다. 도 2(a)는 5 μm의 평균 크기를 갖는 불규칙한 형태를 보이는 GNSC 물질의 형태학적 이미지를 나타낸 것이다. 이 물질은 다공성 표면을 보이지 않았다; 이에 따라, 충전/방전 동안 전극 사이의 Li⁺의 빠른 이동이 저해되어 전기화학적 성능이 감소하였다. 도 2(b)는 AGNSC 물질의 형태학적 이미지를 나타낸 것으로, KOH 활성화에 의해 물질 표면이 다공성이며, AGNSC 물질의 표면에 기공이 명확하게 관찰되었다. 기공들은 추가 이온의 저장을 보조하고 물질의 분해 없이 전극 사이 이온의 빠른 이동을 가능하게 할 수 있다.

[0046] 제조된 물질의 라만 스펙트럼으로 제조된 탄소의 품질을 확인하였다. 도 3(a)는 GNSC 및 AGNSC 물질의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. GNSC 물질은 1363 cm⁻¹ (D band) 및 1595 cm⁻¹ (G band)에서 강한 피크를 보이며, AGNSC 물질은 1367 cm⁻¹ (D band) 및 1594 cm⁻¹ (G band)에서 강한 피크를 보였다. AGNSC 물질의 D 밴드 피크는 KOH 활성화에 의해 더 높은 순서 과장으로 약간 옮겨졌다. 특히, GNSC 및 AGNSC 물질의 I_D/I_G 수치는 각각 0.91 및 0.84이었다. AGNSC의 더 낮은 I_D/I_G 수치는 AGNSC 샘플의 더 많은 탄화를 의미하는 것으로 LIB 적용을 위한 더 우수한 전기화학적 성능을 제공할 수 있는 고품질의 탄소가 형성되었음을 반영하는 것이다. BET 분석을 사용한 물질의 질소 흡착-탈착 등온선으로부터 얻어진 데이터를 계산하여 기공-크기 분포를 확인하였다. 도 3(b)는 GNSC 및 AGNSC 물질의 N₂ 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이다. AGNSC 물질은 IUPAC 분류에 따라 유형-IV 등온선을 보였으며, GNSC 물질은 유형-I 등온선을 보였다. GNSC와 비교했을 때 AGNSC의 N₂ 흡착-탈착 등온선의 변화는 KOH 활성화에 의해 발생한 것이다. AGNSC는 P/P₀ (0.4-1.0)의 정확한 이력 루프를 보였으며, 이는 여러 메조포러스 구조의 존재를 반영하는 것이다. 활성화 탄소는 521.12 m² g⁻¹의 최상의 BET 표면적 및 0.2929 cm³ g⁻¹의 총

기공 부피를 보였다. KOH 활성화는 AGNSC 물질 표면의 기공 형성에 실질적으로 영향을 주어 가장 넓은 표면적을 이루어냈다. 도 3(c)은 AGNSC 물질의 기공-크기 분포를 나타낸 것이다. BJH 플롯은 AGNSC 물질의 평균 기공 지름이 2.24 nm임을 확인하였다. IUPAC 명명법에 따라, 물질은 메조포어를 나타냈으며, 이는 물질이 전기화학적으로 좀더 활성이 되도록 하여 높은 비용량을 이루어냈다. 게다가, 증가된 표면적은 AGNSC 물질 표면에서 추가적인 수의 리튬 이온을 수용하기에 유용하다; 또한, 증가된 전기화학적 활성 부위의 가용성을 고려하면, 이러한 현상은 초기 사이클에서 물질에 높은 비용량을 부여한다.

[0048] 전기화학적 특성화

[0049] 도 4는 물질의 형성 사이클 후 초기 두 사이클의 조사된 미분 용량 플롯 (dQ/dV)을 나타낸 것이다. 두 전극 모두 유사한 사이클링 거동을 보였다. 도 4(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, GNSC 물질은 2개의 환원 피크 (각각 0.12 및 0.82 V에서) 및 1개의 산화 피크 (0.17 V에서)를 보였다. AGNSC 물질은 2개의 환원 피크 (각각 0.11 및 0.83 V에서) 및 1개의 산화 피크 (0.15 V에서)를 보였다 (도 4(b)). AGNSC 전극의 피크는 GNSC 전극에 비해 약간 이동하였는데, 이는 KOH 활성화에 의한 표면 성질의 변화를 의미하는 것이다. 전극은 완전한 산화/환원 곡선을 보였으며, 이는 탄소가 LIB용 음극 물질로서 사용될 수 있음을 시사하는 것이다. GNSC 및 AGNSC 물질의 정전류식 충전/방전 거동을 200 mA/g의 전류 밀도에서 0.01-3.0 V 사이의 컷-오프 전압을 갖는 LIB 반전지에서 음극으로 제조한 물질을 사용하여 평가하였다 (도 5). 도 5(a)는 초기 두 사이클에서 GNSC 물질의 정전류식 충전/방전 프로파일을 나타낸 것이다. 형성 사이클 후, 물질은 200 mA/g에서 작동하고 각각 211.55 및 261.98 mAh/g의 비전하 및 비용량을 전달하였다; 이후 충전/방전 사이클에서, 물질은 각각 210.93 및 230.69 mAh/g의 상응하는 용량을 보였다. 두 사이클 모두에서 물질의 쿨롱 효율은 각각 81.1% 및 91.43%이었다. 이러한 증가된 쿨롱 효율은 SEI 층 형성이 사이클 동안 증가하였음을 나타낸다. 도 5(b)는 AGNSC 물질의 정전류식 충전/방전 프로파일을 나타낸 것이다. 형성 사이클 후, 물질을 200 mA/g의 전류 밀도에서 조사하였다; 이는 각각 402.61 및 479.89 mAh/g의 충전 및 방전 용량 및 83.89%의 쿨롱 효율을 보였다. 동일한 전류 밀도에서의 후속 사이클에서, 물질은 각각 397.55 및 448.83 mAh/g의 충전 및 방전 용량 및 88.57%의 쿨롱 효율을 보였다. 활성화 탄소는 초기 사이클 동안 증가된 용량을 보였다. 그러므로, 메조포러스 탄소는 전극 사이에서 리튬 이온의 삽입/탈삽입에 유용하여, 물질의 전기화학적 성능을 향상시켰다. 두 물질 모두의 정전류식 충전/방전 거동은 활성화된 망콩 껍질 탄소가 이의 형태학 및 전기화학적 거동에서 뚜렷한 향상을 보였음을 확인하였다.

[0050] 물질의 가역성을 50, 100, 200, 500, 800, 및 1000 mA/g의 전류 밀도에서의 율 용량 (rate capability) 실험으로 평가하였다. 도 6(a) 및 (b)는 각각 GNSC 및 AGNSC의 율 용량을 나타낸 것이다. 율 용량 연구는 KOH 활성화가 다른 전류 밀도에서 우수한 전기화학적 성능을 이루어냄을 확인하였다. 100 mA/g의 전류 밀도에서, AGNSC 및 GNSC 물질은 각각 538.43 mAh/g 및 303.88 mAh/g의 비유량 용량을 보였다. 1000 mA/g (4 C)의 전류 밀도에서도, AGNSC 물질은 268.51 mAh/g의 비유량 용량을 보인 반면, GNSC 물질은 30.25 mAh/g의 비유량 용량을 보였다. AGNSC 물질은 높은 전류 밀도에서 테스트한 후에 낮은 전류 밀도에서 이의 용량을 회복하였으며 더 높은 전류 밀도에서 구동 후 100 mA/g에서 498.08 mAh/g의 비유량 용량을 보였다. 활성화 물질은, 더 높은 전류 밀도에서도 이의 용량의 약 92.5%를 회복하였다. 그러므로, 메조포어-활성화 탄소가 리튬화-탈리튬화 동안 전극 사이의 Li^+ 이동을 쉽게 한다.

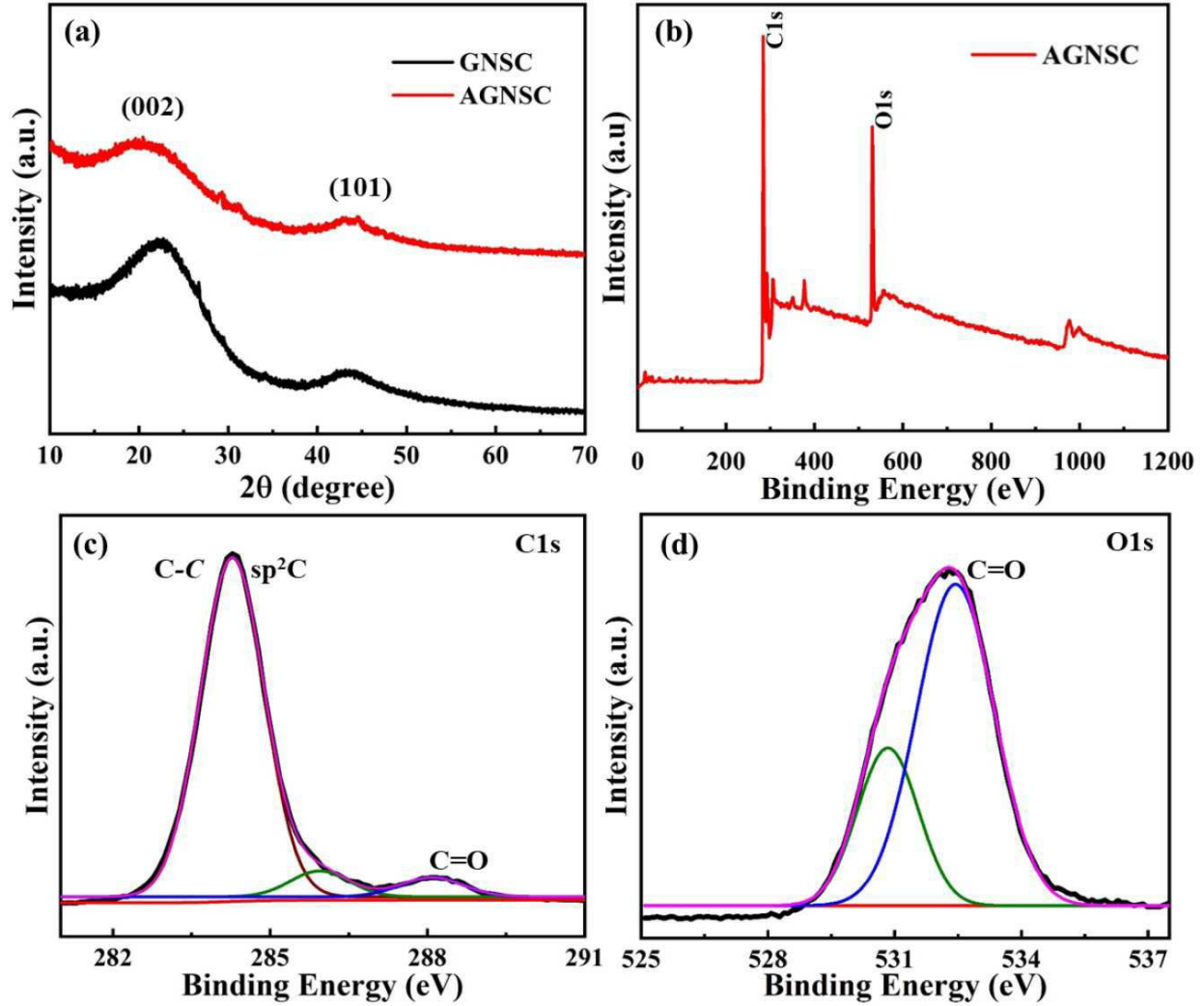
[0051] 지속적인 사이클에서의 물질의 분해를 형성 사이클 후 0.01-3.0 V 사이의 컷-오프 전압을 갖는 200 mA/g의 전류 밀도 하에서 사이클링 성능 테스트를 사용하여 평가하였다. 도 6(c)은 GNSC 및 AGNSC 물질의 사이클 성능을 나타낸 것이다. GNSC 및 AGNSC 물질은 각각 202.47 mAh/g 및 371.44 mAh/g의 비유량 용량을 보였다. 여러 연속적인 사이클 후 쿨롱 효율은 약 99%에 근접하였다. 초기 사이클 동안의 낮은 쿨롱 효율은 전극 표면에서의 SEI 층의 형성에 의한 것이다. 300 사이클 후, GNSC 및 AGNSC 물질은 200 mA/g의 전류 밀도에서 각각 147.01 mAh/g 및 279.24 mAh/g의 방전 용량을 나타냈다. 300 사이클 후, GNSC 및 AGNSC 물질은 각각 초기 용량의 72.61% 및 75.17%를 유지하였다. 그러므로, 메조포러스 탄소는 초기 용량을 증가시키고 300 사이클에 걸친 사이클 성능을 개선할 수 있다. 더 높은 전류 밀도에서도 흥미롭게도 물질은 증가된 전기화학적 성능을 보였다. 또한, 증가된 표면적 및 기공 성질을 가지고 있어, 리튬-이온이 활성화 물질 부위로 들어가고 쉽게 저장되었다.

[0053] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 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 고

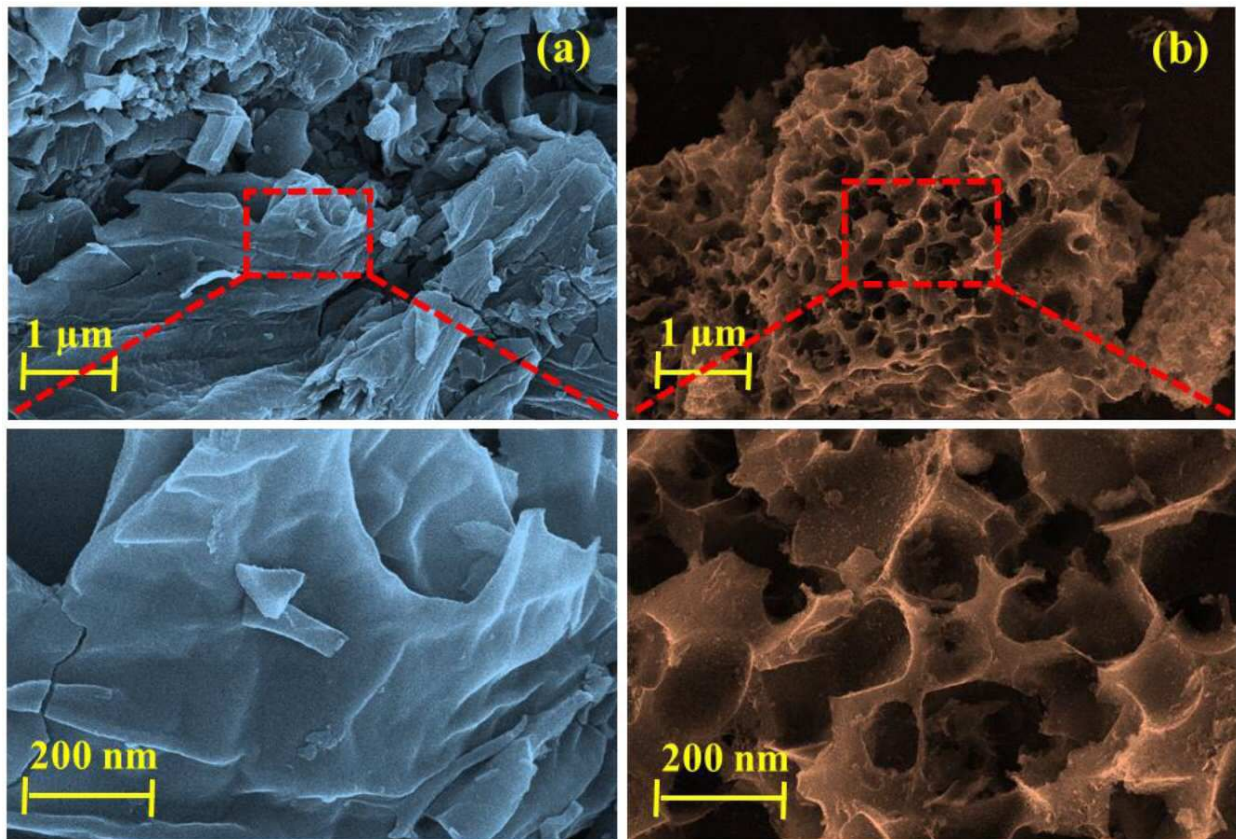
려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

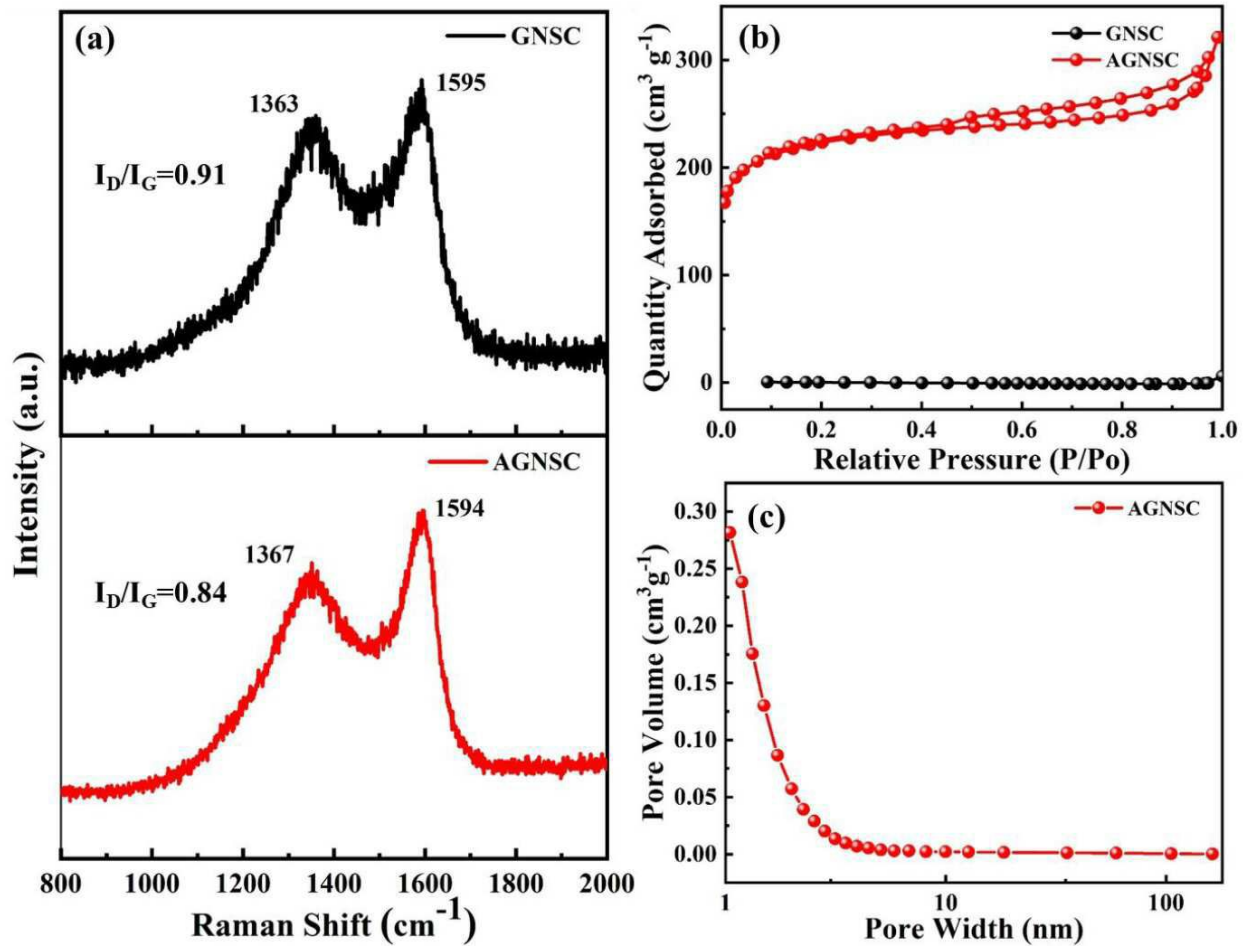
도면1



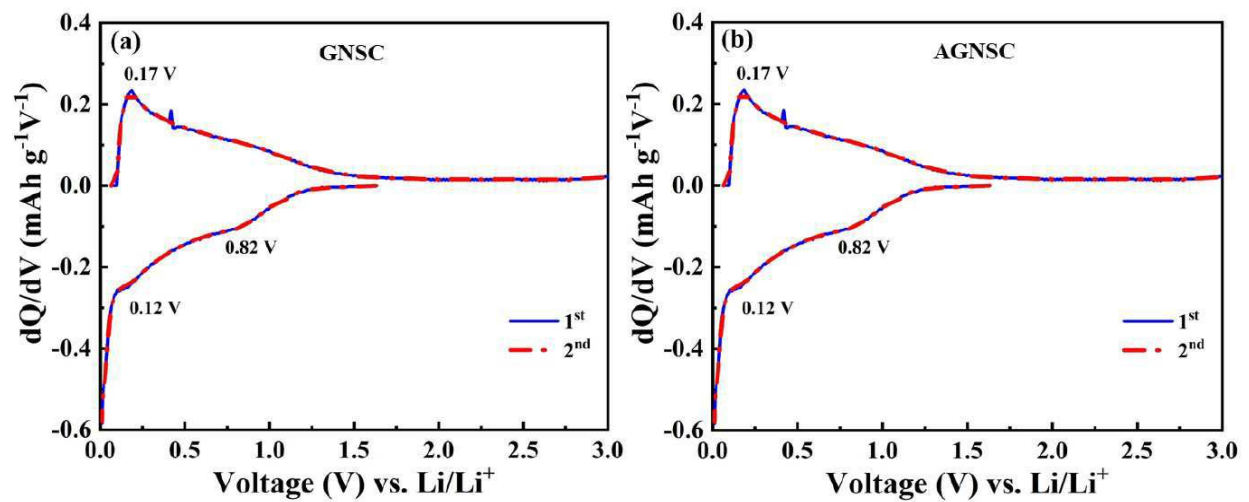
도면2



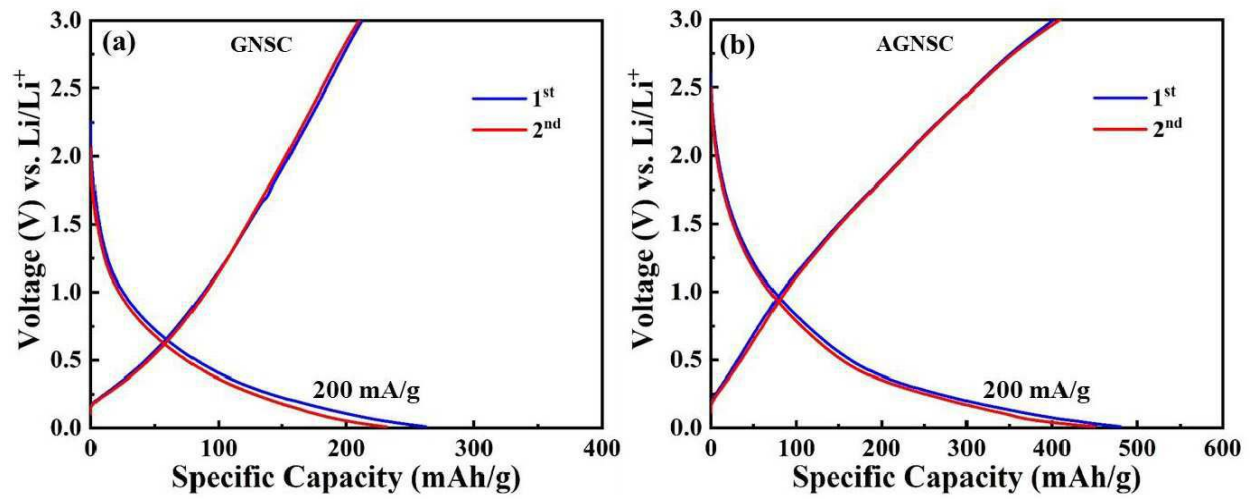
도면3



도면4



도면5



도면6

