

피치계 소프트 카본 음극재 제조 시 피치의 연화점이 음극재 초기 효율 및 율속 특성에 미치는 영향

김경수^{*,**} · 임지선^{*,***,†} · 이종대^{**,†} · 김지홍^{*,****} · 황진웅^{*,**}

*한국화학연구원(KRICT) 탄소산업선도연구단, **충북대학교 화학공학과,
과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정, *고려대학교 화공생명공학과
(2019년 2월 25일 접수, 2019년 3월 18일 심사, 2019년 4월 15일 채택)

Effects of Pitch Softening Point-based on Soft Carbon Anode for Initial Efficiency and Rate Performance

Kyung Soo Kim^{*,**}, Ji Sun Im^{*,***,†}, Jong Dae Lee^{**,†}, Ji Hong Kim^{*,****}, and Jin Ung Hwang^{*,**}

*Carbon Industry Frontier Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea
**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Republic of Korea
***Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea
****Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea
(Received February 25, 2019; Revised March 18, 2019; Accepted April 15, 2019)

초 록

본 연구에서는 리튬이차전지의 초기 효율과 율속 특성의 향상을 위해 피치계 소프트 카본 음극재의 요구 물성 및 제조 공정변수에 대한 실험을 진행하였다. 피치는 석유계 잔사유를 사용하여 공정 온도를 변수로 합성하였다. 공정 온도를 각각 360, 370, 410 °C에서 3 h 진행하여, 86, 98, 152 °C의 연화점을 갖는 피치를 제조하였다. 피치의 원소 분석과 열적 특성을 EA 분석과 TGA 분석을 통해 고찰한 결과, 높은 연화점을 갖는 경우 낮은 H/C 및 발달된 열적 안정성을 관찰할 수 있었다. 얻어진 피치를 1,200 °C에서 1 h 동안 탄화 열처리 공정을 진행하여 소프트 카본계 음극재를 제조하였다. XRD 분석을 통해 결정 구조를 고찰한 결과, 연화점이 높은 피치에서 제조된 소프트 카본은 상대적으로 고비점의 성분들로 구성되어 탄화 열처리과정 시 증발 성분의 감소 및 고리화에 참여하는 성분들의 증가로 인하여 결정성이 증가하였음을 고찰할 수 있었다. 결정성이 향상된 소프트 카본계 음극재에서 향상된 초기 효율과 율속 특성의 결과를 얻을 수 있었다. 향상된 초기 효율 및 율속 특성은 소프트 카본계 음극재의 발달된 결정 구조에서 기인하는 메커니즘에 대하여 논의하였다.

Abstract

In this study, required properties and optimized procedure conditions for the pitch based soft carbon anode of lithium ion battery was investigated for improving the initial efficiency and rate performance. Each petroleum residue was thermally treated at 360, 370, and 410 °C for 3 hours to synthesis a pitch and the corresponding pitch shows the softening point of 86, 98, and 152 °C, respectively. The elemental analysis and thermal characteristics of the pitch were investigated by EA analysis and TGA. It was noted that the low H/C and improved thermal stability were obtained with the high softening point. The obtained pitch was carbonized at 1,200 °C for 1 hour to produce a soft carbon based anode. As a result of investigating the crystal structure by XRD analysis, it was found that the crystallinity of soft carbon increased with increasing the softening point. It was considered that relatively higher boiling components and decreases in the evaporation component resulted the components participation for cyclization during the heat treatment process. The soft carbon based anode with an improved crystallinity shows the enhanced initial efficiency and rate performance. The mechanism of both improvements was also discussed based on the developed crystal structure of soft carbon based anode materials.

Keywords: Lithium ion battery, Anode, Carbon, Pitch

† Corresponding Author: J. S. Im, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Carbon Industry Frontier Research Center, Daejeon 34114, Republic of Korea / J. D. Lee, Chungbuk National University, Department of Chemical Engineering, Cheongju 28644, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7366, +82-43-261-2375 e-mail: jsim@kRICT.re.kr, jdlee@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

세계보건기구 국제 암 연구소는 (2012년) 디젤엔진 배출가스를 1급 발암물질로 발표했다. 이에 따라 화석 연료를 사용하는 내연기관을 대체하기 위해서 배터리를 사용하는 전기자동차에 대한 관심이 대두

되고 있다. 이미 배터리업계에서는 2020년 말 전 세계적 전기차동차 시장이 폭발적으로 증가할 것으로 예상하고 있다. 하지만 전기차동차를 상용화하기 위해서 주행거리 및 충전시간을 향상시켜야 한다. 그동안 배터리 용량증가에 의한 주행거리 증가에 대한 연구는 많이 진행되어 왔지만, 상대적으로 충전시간에 대한 연구는 뒤늦게 진행되어 부족한 실정이다. 따라서 이와 같은 문제를 개선하기 위하여 높은 율속 특성을 갖는 전극 소재의 연구가 활발히 진행 중에 있다[1-5].

현재까지 리튬이차전지용 음극 소재로는 흑연이 가장 많이 쓰이고 있다. 흑연은 SP_2 기반 구조적 안정성을 가져 높은 효율과 사이클 성능으로 인해 널리 상업적으로 사용되는 음극 재료이다[6,7]. 흑연은 자연에서 생성되는 천연흑연과 코크스 및 피치를 활용하여 2,400 °C 이상의 열처리를 통해 제조되는 인조흑연이 있다[8-10]. 천연흑연은 인조흑연에 비해 상대적으로 저가인 장점이 있지만, 품질의 폭이 넓고 충·방전 시 모서리 면에 박리나 구조적 붕괴가 상대적으로 쉽게 발생하는 단점을 가지고 있다[9,11]. 반면, 인조흑연은 반복적인 충·방전에도 변화가 작은 구조적 안정성이 있지만, 고가인 단점이 있다[10,11].

결정성이 큰 흑연 이외의 리튬이차전지에 많이 사용되는 전극 소재로는 비흑연계 탄소가 있다. 비흑연계 탄소는 흑연의 0.335 nm보다 큰 층간 거리를 가지며, 이에 따라 리튬 이온의 삽입 속도가 커지기 때문에 고출력의 특성을 가진다. 현재 산업계에서는 비흑연계 탄소를 전극 소재로 사용하거나 흑연과 혼합하여 사용하는 사례가 많다[12,13]. 비흑연계 탄소는 흑연과 비교하여 탄소 원자로 구성된 육각망면 및 적층 성장이 잘 발달되지 못해 무질서한 구조를 가지고 있고, 흑연화의 가능 정도에 따라 이흑연화성과 난흑연화성 탄소로 구분된다[14,15]. 흑연화 정도는 탄소 전구체인 피치를 통한 열처리 과정 중 일어나는 결정의 재배열 거동 차이에서 기인된다. 난흑연화성 탄소는 흑연층 평면의 적층이 크게 억제되어 흑연 구조로의 배열이 용이하지 않고[14], 이흑연화성 탄소의 경우 평행하게 배열 및 적층되어 흑연 구조로 발달되기 용이하다[15]. 비흑연계 탄소는 리튬의 삽입과 탈리 시 상대적으로 구조적 변화가 적어 안정성이 증가한다. 또한, 비정질 구조는 리튬 이온의 확산이 더 원활한 특성이 있어, 충방전 속도를 향상시킬 수 있다.

음극 활물질에 사용되는 피치는 석유계 잔사유 및 콜 타르를 원료로 사용하며, 반응 온도, 시간, 분위기 등 공정변수에 따라서 연화점이 다른 피치가 제조된다[16-21]. 연화점이란 피치의 연화가 발생하는 온도로 정의할 수 있다[22]. 일반적으로 연화점이 높으면 고비점의 물질을 많이 함유하며, 상대적으로 연화점이 낮으면 저비점 성분들을 많이 함유하고 있다. 이러한 연화점 차이에 따라서 같은 온도에서 탄화를 진행하여도 다른 탄화 구조를 가지며, 이에 따라 상이한 전기화학적 거동을 보인다. 그러므로 피치계 탄소 활물질을 제조 시, 요구되는 특성에 맞는 피치를 선택하여 사용해야 한다.

본 연구에서는 피치계 소프트 카본 음극재를 제조 시 율속 특성을 향상시킬 수 있는 공정변수에 대해서 연구를 진행하였다. 반응 온도를 공정변수로 제조된 연화점이 다른 피치를 제조 및 분석하고, 열처리를 진행하여 연화점이 흑연 구조의 발달 및 전기화학적 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 소프트 카본의 결정 구조 및 전기화학 분석 결과를 통해 연화점, 결정 구조와 전기화학적 성능 간의 상관관계를 도출하고 메커니즘을 논의하였다.

2. 실험

2.1. 석유계 피치 기반 음극재 제조

본 실험에서는 (주)LG화학의 석유계 열분해유(PFO, pyrolysis fuel oil)를 전구체로 준비하여 5 L급 반응기에서 피치를 제조하였다. 연화점을 제어하여 피치를 합성하고자 본 그룹의 선행연구결과를 참조하여 합성온도를 360, 370, 410 °C에서 (연화점 80, 100, 150 기준) 3 h 동안 실험을 진행하였다. 소프트 카본계 음극재는 제조된 피치를 1,200 °C (tube furnace, 4 L)에서 열처리하여 제조되었다. 열처리하는 질소를 100 cc/min의 공간 유속으로 흘려주며, 승온 속도를 5 °C/min으로 하여 진행되었다.

2.2. 반응 온도에 따른 피치의 열적 특성 분석

제조된 피치의 열적 특성을 평가하기 위해 열 중량 분석기(Rigaku사의 Thermo plus EVO II TG8120)를 활용하여 실시하였다. 피치의 연화점은 50 °C로 예열 후 2.0 °C/min으로 가열하면서 ASTM3461에 따라 Mettler Toledo사의 DP70을 통해 측정되었다.

2.3. 반응 온도에 따른 피치의 결정 구조 분석

피치의 연화점 조건에 따른 소프트 카본의 구조 변화를 관찰하기 위해 X선 회절(XRD) 분석을 진행하였다. 시료는 ball milling [30 min, 700 rpm, sus ball (크기: 13/16, 5/16, 19/32, 5ø, 2ø)]을 사용하여 분쇄한 후, ~25 μm의 입자크기로 분급하여 사용하였다. XRD (Rigaku, Ultima IV)는 40 mA의 전류, 40 kW의 전압조건(2 kW)에서 Cu-Kα ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)의 광원을 사용하여 진행하였고, $0 < 2\theta < 90^\circ$ 의 범위에서 3 °C/min의 주사 속도로 측정하였다. 또한 회절 분석기를 이용하여 data collection한 후, PDXL 프로그램을 사용하여 data reduction 하였다. 회절 패턴 분석을 통하여 시료의 격자면 간격인 층간 간격(d)과 결정 크기(Lc)를 구하였으며 이때, Bragg와 Scherrer 공식을 이용하였다.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{Bragg} \quad (1)$$

방정식에서 각 θ 는 XRD 패턴 그래프상에 (002)면 피크의 위치(2θ)로부터 계산하였다.

$$Lc = K \lambda / (\beta 2 \theta \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

Lc = 결정 c축의 평균 높이
K = Scherrer 상수(K = 0.9)
 β = 반폭값(radian)
 θ = 최대 피크에서의 각

또한 Scherrer 공식에서 θ 와 β 는 (002)면의 회절 피크와 반폭값 B(002)을 이용하여 계산하였다.

2.4. 리튬이차전지 조립 및 전기화학 분석

소프트 카본의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전극을 활물질(soft carbon), 수계용 바인더(CMC, SBR)를 8 : 1 : 1의 중량비로 하여 Thinky mixer (2,000 rpm, 30 s → 2,200 rpm, 30 s, 2회)에서 제조한 슬러리를 구리 호일에 코팅하여 전극을 구성한 후 120 °C 진공 오븐에서 12 h 건조하였다. 코팅된 전극은 롤 프레스기에서 압연 과정(코팅된 전극 두께 × 0.8)을 거친 후, 아르곤 분위기의 글로브 박스 안에

Table 1. Pitch Synthesis Conditions and Softening Point

Name	Pressure. (bar)	N ₂ Flow. (cc/min)	Temp. (°C)	Time. (min)	P. SP. (°C)
P1	1	100	360	180	86
P2	1	100	370	180	98
P3	1	100	410	180	152

Table 2. Elemental Analysis of Pitch

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	H/C ratio
P1	92.3	6.9	1.2	N.D	N.D	0.90
P2	92.6	6.5	0.9	N.D	N.D	0.84
P3	93.7	5.9	0.4	N.D	N.D	0.76

서 Li metal을 기준 전극으로 하여 코인 셀을 제조하였다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 battery cycler (Won A Tech)를 이용하여 사이클, 율속테스트를 진행하였다. ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 구동전압을 0~2.5 V에서 분석을 수행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피치 합성온도에 따른 피치의 물리화학적 특성

연화점이 다른 피치를 제조하기 위한 반응 조건 및 측정된 연화점을 Table 1에 나타내었다. 연화점이 86, 98, 152°C인 피치들을 각각 P1, P2, P3로 명명하였다. 제조된 피치의 원소 함량을 분석하기 위해 EA 분석을 실시한 결과를 Table 2에 나타내었다. 피치의 연화점이 증가할수록 탄소 원소의 함량이 증가하는 반면 수소의 원소함량이 감소하여 H/C 비율이 0.9에서 0.76으로 감소하였다. 이는 연화점과 반응 온도는 비례하기 때문에 높은 온도에서 제조될수록 피치 제조 시 탈수소화 반응이 상대적으로 활발한 것을 알 수 있다.

제조된 피치의 열적 거동을 분석하기 위해서 열 중량 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 분자량이 높은 성분을 가지는 물질이 비활성 분위기에서 열적 안정성이 좋다. 연화점이 다른 피치들은 900 °C에서의 잔류량(24.5, 27.5, 42 wt%)을 나타내었다. 피치의 연화점이 증가할수록 남은 잔류량을 통해 열적 특성이 향상된 것을 확인하였다. 400 °C에서 감소폭의 차이는 피치 합성 시 낮은 온도에서 제조된 피치가 상대적으로 많은 휘발분과 작은 피치 중합도를 가지고 있기 때문으로 사료된다. 500 °C부터 피치의 질량감소 폭이 현저히 작아진 결과를 얻었고, 이미 500 °C 이하에서 충분한 중합을 거쳤기 때문에 코크스화 및 탄화가 주된 반응으로 진행된 것으로 보인다. 정확한 온도에 따른 질량감소를 확인하기 위해 TGA 분석 결과를 미분하여 분석을 진행하였다. DTG 분석 결과, 석유계 잔사유에서 합성된 피치는 고비점과 저비점 영역에서 두 개의 큰 피크를 보인다. 두 개의 피크들은 연화점이 증가할수록 오른쪽으로 이동되며, 이는 반응 온도가 클수록 피치 합성 단계에서 축합 중합 반응이 활발히 발생하여 비점이 상승하는 것으로 사료된다.

3.2. 피치 연화점에 따른 소프트 카본의 구조적 특징

제조된 피치를 전극 재료인 소프트 카본을 제조하기 위해 열처리를 진행하였고, 실험 조건은 Table 3에 표시하였다. 연화점이 다른 P1, P2, P3에서 열처리를 하여 제조된 소프트 카본을 각각 A1, A2, A3로

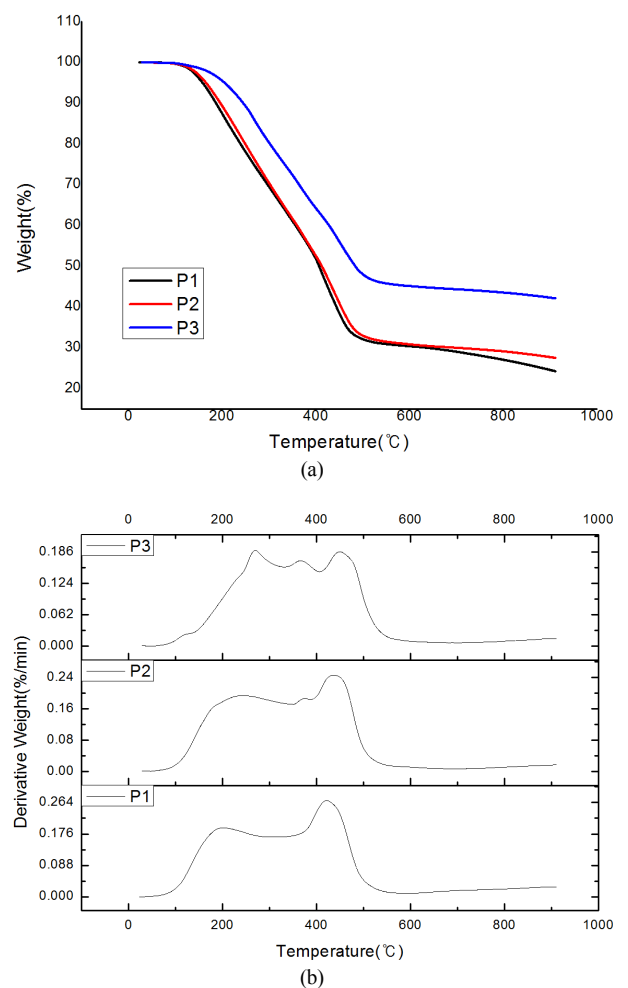


Figure 1. (a) TGA & (b) DTG analysis of the pitch according to the softening point.

명명하였다. 소프트 카본 제조의 열처리 조건은 피치의 제조 온도 및 앞 단락에서 설명한 피치의 열적 특성을 토대로 추가적으로 진행될 수 있는 피치의 중합반응을 고려하여 정하였다. 본 공정에서는 500 °C에서 1 h 유지한 후 1,200 °C까지 승온하여 1 h 유지 조건으로 열처리를 진행하였다. 소프트 카본의 결정 구조를 분석한 XRD 패턴을 Figure 2 및 Table 4에 나타내었다. 소프트 카본은 25.4, 43.5, 55.9°에

Table 3. Heat Treatment Condition of Pitch according to Softening Point

Name	Pressure. (bar)	N ₂ Flow. (cc/min)	1 st Temp. (°C)	2 nd Temp. (°C)	1 st Time. (min)	2 nd Time. (min)	C. Yield (wt%)
P1	1	100	500	1200	60	60	37.49
P2	1	100	500	1200	60	60	45.45
P3	1	100	500	1200	60	60	54.87

Table 4. XRD Patterns of Soft Carbon based Anode

	La	Lc	N (layer)
P1	46.88	20.17	6.73
P2	46.88	22.61	7.46
P3	49.95	22.94	7.56

Table 5. Rate Performances of Soft Carbon based Anode

	1 st Discharge capacity (mAh/g)	1 st Charge capacity (mAh/g)	초기 효율 (%)	0.1/5C
P1	211	184	87.2	86.89
P2	213	189	88.7	87.12
P3	204	184	90.2	93.73

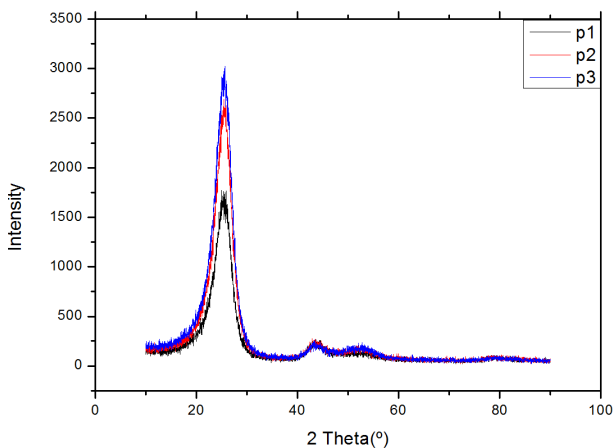


Figure 2. XRD pattern of soft carbon based anode.

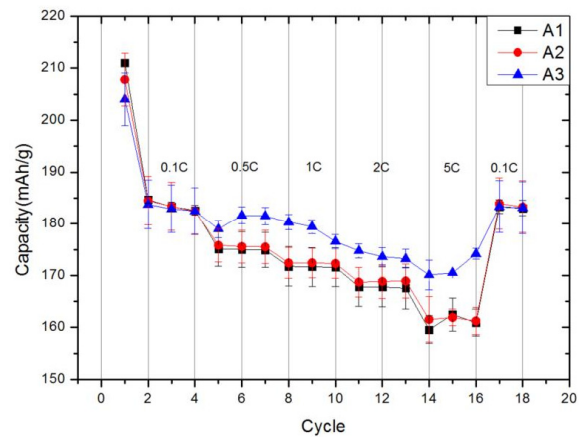


Figure 3. Rate performances of soft carbon based anode.

서 피크가 관찰되었고, 각각의 피크는 (002), (100), (004)의 결정면을 의미한다. 피치의 연화점 증가(80 °C → 100 °C → 150 °C)에 따라 (002) 피크의 강도가 커지는 것이 관찰되었다. 일반적으로 (002) 피크는 흑연 내부의 그래핀층 사이의 간격을 의미하므로 피치의 연화점이 높은 전기체로 만든 소프트 카본일수록 D(002)의 간격이 감소한 결정 구조를 갖는다. 이를 통해 Lc 값을 갖는 경우, D(002)가 작을수록 많은 수의 층간 개수가 형성되어 리튬 이온 원자들이 들어갈 수 있는 공간을 크게 제공할 수 있다. Table 4는 연화점이 다른 피치를 1,200 °C에서 열처리한 소프트 카본의 데이터를 표로 정리하였다. 연화점이 높은 피치의 소프트 카본일수록 La (46.88 → 49.95), Lc (20.17 → 22.94) 및 N (6.73 → 7.56) 값이 증가하는 경향을 보이는 데, Figure 1(b)에서 피치의 고비점 성분들이 오른쪽으로 이동된 것과 연관되어 설명된다. 피치의 탄화 열처리 시 발생하는 증발유분은 결정 구조에 결함 및 열처리에 의한 고리화 반응 지연을 야기시킬 수 있다. 그래서 좋은 결정성을 얻기 위해서는 피치 합성 온도를 상승시켜 연화점이 큰 피치를 활용하는 것이 유리하다. 피치 성분들의 비점이 증가되면, 열처리 동안의 증발성분은 감소하고 고리화에 참여하는 성분들이 많아져서 결정 구조 형성이 용이하다. Table 4의 결과에서도 연화점이 높은 피치를 활용하여 소프트 카본을 제조한 샘플에서 흑연구조에 가까운 결정 구조가 관찰되었다.

3.3. 소프트 카본의 결정 구조와 전기화학적 특성의 상관 관계

음극 활물질 소프트 카본은 연화점이 다른 피치를 통해 1,200 °C에서 합성되었으며, Table 5에 초기 효율 및 C-rate 특성 결과를 나타내었다. 연화점이 높은 피치를 가지고 합성한 음극활물질에서 높은 초기 효율 값을 A1 (87.2%, 184 mAhg⁻¹/211 mAhg⁻¹) → A2 (88.7%, 189 mAhg⁻¹/213 mAhg⁻¹) → A3 (90.2%, 184 mAhg⁻¹/204 mAhg⁻¹) 순으로 얻었다. 이러한 초기 효율 값의 향상은 제조된 소프트 카본의 결함 감소와 구조 결정성이 증가하여 충전시 음극재 결정 구조의 안정성이 증가한 것에서 기인한 것으로 사료된다.

Figure 3은 제조된 소프트 카본계 음극재의 이차전지 성능평가 시 0.1 C -5 C-rate에서 사이클 테스트를 진행한 결과이다. A1에서의 C-rate 특성 결과 0.1 C (183 mAhg⁻¹) → 0.5 C (172 mAhg⁻¹) → 1 C (169 mAhg⁻¹) → 2 C (165 mAhg⁻¹) → 5 C (159 mAhg⁻¹) → 0.1 C (182 mAhg⁻¹) 순으로 얻었고, 5 C 대비 0.1 C의 C-rate에서 86.89%의 용량 보존율이 확인되었다. 또 A2에서의 C-rate 특성 결과 0.1 C (188 mAhg⁻¹) → 0.5 C (178 mAhg⁻¹) → 1 C (175 mAhg⁻¹) → 2 C (171 mAhg⁻¹) → 5 C (164 mAhg⁻¹) → 0.1 C (188 mAhg⁻¹) 순으로 얻었고, 5 C 대비 0.1 C의 C-rate에서 87.12%의 용량 보존율이 확인되었다. 높은 초기 효율을 보인 A3의 C-rate 특성 결과 0.1 C (183 mAhg⁻¹) → 0.5 C (181 mAhg⁻¹) → 1 C (179 mAhg⁻¹) → 2 C (174 mAhg⁻¹) → 5 C (172 mAhg⁻¹) → 0.1 C (183 mAhg⁻¹) 순으로 얻었고, 5 C 대비 0.1 C의 C-rate에서 93.73%의 용량 보존율이 확인되었다. 이를 통해

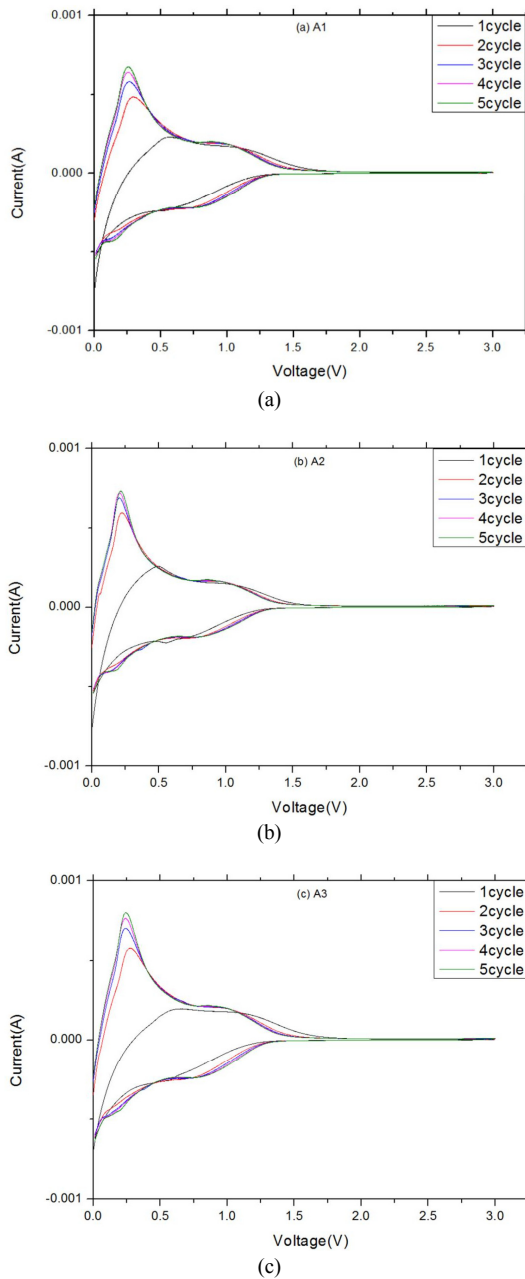


Figure 4. (a) A1, (b) A2, (c) A3. Cyclic voltammetry of soft carbon based anode.

연화점이 높은 피치에서 제조된 소프트 카본 A1 → A2 → A3 순으로 율속 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 연화점이 높은 피치에서 제조된 소프트 카본일수록 흑연 구조의 결정성이 향상되어, Lc의 간격은 증가하고 및 D(002)의 간격이 감소하는 것을 통해 리튬 이온의 확산 시 필요한 규칙적인 공간이 성장하여 확산이 용이해져 전지의 율속 특성이 향상될 것이라 사료된다.

전극의 충·방전 시 산화 및 환원 곡선을 관찰하기 위해 CV를 측정하였다. CV는 제조된 코인셀을 0.1 mV/s scan rate로 5 cycle까지 실시하였다. Figure 4에서 피치의 연화점에 따라 (a) A1, (b) A2, (c) A3의 CV 결과를 나타내었다. 첫 번째 사이클에서는 0.2~0.8 V 사이에서 SEI (solid electrolyte interface) 형성에 관한 피크가 관찰되고, 그

이후 반응에서는 안정된 환원 피크를 보였다. 이는 초기 리튬 삽입, 탈리 반응에서 리튬 이온, 전해액, 전자가 반응하여 초기 비가역 반응 이후 안정된 반응에 의한 것으로 해석된다. 또한, 산화 반응에서 0.3 V에서 사이클이 진행됨에 따라 피크가 증가하는 것이 관찰된다[23]. 이는 리튬 삽입시의 소프트 카본의 비정질의 구조로 발생하는 현상으로 사료된다[24].

4. 결 론

본 연구에서는 피치계 소프트 카본 음극재 제조 시 피치의 연화점이 초기 효율 및 율속 특성에 미치는 영향을 조사하였다. PFO를 사용하여 반응 온도를 공정변수로 분자량 및 연화점이 조절된 피치를 합성하였다. 합성된 피치를 탄화 열처리 공정을 통하여 결정성이 향상된 소프트 카본계 음극재를 제조 후 초기 효율 및 율속 특성 같은 전기화학적 테스트를 진행하였다. 연화점이 높은 피치로 제조된 소프트 카본인 A3에서 상대적으로 높은 결정성을 가지는 흑연 구조 발달을 관찰하였다. 높은 연화점으로 제조된 소프트 카본(A3)의 상대적으로 발달된 결정 구조가 향상된 초기 효율(90.2%, mAhg⁻¹/mAhg⁻¹) 및 94% (5 C/0.1 C)의 율속 특성에 기인함을 알 수 있었다. 이를 통해 본 연구에서는 피치계 소프트 카본 음극재의 율속 및 초기 효율 특성이 피치의 높은 연화점이 소프트 카본의 구조적 발달 및 안정성에 의해 향상될 수 있음을 고찰하였다.

감 사

이 연구는 한국산업기술평가원의 2018년 “석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발”지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison, and C. Michelbacher, Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations, *J. Power Sources*, **196**, 10328-10335 (2011).
2. V. A. Sethuraman, K. Kowolik, and V. Srinivasan, Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 393-398 (2011).
3. S. Zhang, Z. Du, R. Lin, T. Jiang, G. Liu, X. Wu, and D. Weng, High-rate capability silicon decorated vertically aligned carbon nanotubes for Li-ion batteries, *Adv. Mater.*, **22**, 5378-5382 (2010).
4. A. Gohier, B. Laik, K. H. Kim, J. L. Maurice, J. P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocar, and P. T. Van, High-rate capability silicon decorated vertically aligned carbon nanotubes for Li-ion batteries, *Adv. Mater.*, **24**, 2592-2597 (2012).
5. H. L. Tsai, C. T. Hsieh, J. Li, and Y. A. Gandomi, Enabling high rate charge and discharge capability, low internal resistance, and excellent cycle ability for Li-ion batteries utilizing graphene additives, *Electrochim. Acta*, **273**, 200-207 (2018).
6. D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 824-832 (1999).
7. H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, and P. Novak, High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion

- batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 474-481 (2005).
8. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, and Z. Ogumi, Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1754-1758 (2004).
 9. T. Wu, X. Jiang, C. Wan, and E. Tsuchida, Effects of catalytic oxidation on the electrochemical performance of common natural graphite as an anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **2**, 272-275 (2000).
 10. C. Ma, Y. Zhao, J. Li, Y. Song, J. Shi, Q. Guo, and L. Liu, Synthesis and electrochemical properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries, *Carbon*, **64**, 537-556 (2013).
 11. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, and T. Ohsaki, Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 371-379 (1995).
 12. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, and Y. Adachi, Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1245-1250 (2000).
 13. M. Yoshio, H. Wang, and K. Fukuda, Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery-anode material, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **115**, 4335-4338 (2003).
 14. E. Buiel and J. R. Dahn, Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **45**, 121-130 (1999).
 15. R. Moriyama, J. Hayashi, K. Suzuki, T. Hiroshima, and T. Chiba, Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch, *Carbon*, **40**, 53-64 (2002).
 16. B. C. Bai, J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Blending effect of pyrolyzed fuel oil and coal tar in pitch production for artificial graphite, *Carbon Lett.*, **25**, 75-83 (2018).
 17. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Empirical approach to determine molecular weight distribution using MALDI-TOF analysis of petroleum-based heavy oil, *Fuel*, **186**, 20-23 (2016).
 18. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, C. W. Lee, and J. S. Im, Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO), *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 293-297 (2016).
 19. J. G. Kim, J. H. Kim, B. J. Song, Y. P. Jeon, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, Characterization of pitch derived from pyrolyzed fuel oil using TCL-FID and MALDI-TOF, *Fuel*, **167**, 25-30 (2016).
 20. Y. D. Park and I. Mochida, A two-stage preparation of mesophase pitch from the vacuum residue of FCC decant oil, *Carbon*, **27**, 925-929 (1989).
 21. J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, K. B. Lee, and J. S. Im, Effect of added mesophase pitch during the pitch synthesis reaction of PFO, *Carbon Lett.*, **23**, 48-54 (2017).
 22. Y. J. Han, J. D. Kim, J. S. Yeo, J. C. An, I. P. Hong, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, J. D. Jung, and S. H. Yoon, Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: Effects of composition and softening points of coal tar pitch, *Carbon*, **94**, 432-438 (2015).
 23. B. Campbell, R. Ionescu, Z. Favors, C. S. Ozkan, and M. Ozkan, Bio-derived, binderless, hierarchically porous carbon anodes for Li-ion batteries, *Sci. Rep.*, **5**, 14575 (2015).
 24. B. H. Kim, J. H. Kim, J. G. Kim, M. J. Bae, J. S. Im, C. W. Lee, and S. Kim, Electrochemical and structural properties of lithium battery anode materials by using a molecular weight controlled pitch derived from petroleum residue, *J. Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1-9 (2016).