Appl. Chem. Eng., Vol. 32, No. 1, February 2021, 83-90
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1100

Article

저온 열처리가 탄소 음극재의 물리·화학적 특성 및 이차전지 성능에 미치는 영향

황태경*, · 김지홍*,*** · 임지선*,****,† · 강석창*,†**

*한국화학연구원(KRICT) C1가스탄소융합연구센터, **충남대학교 응용화학공학부,
***고려대학교 화공생명공학과, ****과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정
(2020년 12월 9일 접수, 2021년 1월 10일 심사, 2021년 1월 13일 채택)

Effect of Low Temperature Heat Treatment on the Physical and Chemical Properties of Carbon Anode Materials and the Performance of Secondary Batteries

Tae Kyung Whang*,, Ji Hong Kim*,***, Ji Sun Im*,***,† and Seok Chang Kang*,†**

**C1 Gas & Carbon Convergent Research, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea*
***Department of chemical engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea*
****Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea*
*****Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea*
(Received December 9, 2020; Revised January 10, 2021; Accepted January 13, 2021)

초 록

본 연구에서는 저온 열처리 탄소의 물리·화학적 특성이 이차전지 음극재로서의 전기화학적 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 석유계 핏치의 코크스화를 위하여 600 ℃ 열처리를 수행하였으며 제조된 코크스는 700~1500 ℃로 탄화 온도를 달리하여 저온 열처리 탄소 음극재로 제조되었다. 탄소 음극재의 물리 화학적 특성은 N_2 흡·탈착 등온선, X-ray diffraction (XRD), 라만 분광(Raman spectroscopy), 원소 분석 등을 통하여 확인하였으며,저온 열처리 탄소의 음극 특성은 반쪽 전지를 통한 용량, 초기 쿨롱 효율(ICE, initial Coulomb efficiency), 율속, 수명 등의 전기화학적 특성을 통하여 고찰하였다. 저온 열처리 탄소의 결정 구조는 1500 ℃ 이하에서 결정자의 크기와 진밀도가 증가하였으며 비표면적은 감소하였다. 저온 열처리 탄소의 물리화학적 특성 변화에 따라 음극재의 전기화학 특성이 변화하였는데 수명 특성은 H/C 원소 비, 초기 쿨롱 효율은 비표면적, 율속 특성은 진밀도의 특성에 기인하는 것으로 판단되었다.

Abstract

In this study, effects of the physical and chemical properties of low temperature heated carbon on electrochemical behavior as a secondary battery anode material were investigated. A heat treatment at 600 ℃ was performed for coking of petroleum based pitch, and the manufactured coke was heat treated with different heat temperatures at 700~1,500 ℃ to prepare low temperature heated anode materials. The physical and chemical properties of carbon anode materials were studied through nitrogen adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, elemental analysis. Also the anode properties of low temperature heated carbon were considered through electrochemical properties such as capacity, initial Coulomb efficiency (ICE), rate capability, and cycle performance. The crystal structure of low temperature (≤ 1500 ℃) heated carbon was improved by increasing the crystal size and true density, while the specific surface area decreased. Electrochemical properties of the anode material were changed with respect to the physical and chemical properties of low temperature heated carbon. The capacity and cycle performance were most affected by H/C atomic ratio. Also, the ICE was influenced by the specific surface area, whereas the rate performance was most affected by true density.

Keywords: *Petroleum pitch, Low temperature heated carbon, Lithium ion battery, Material characteristic, Electrochemical performance*

1. 서 론

이차전지는 장치의 동작에 있어 내연 기관이 요구되는 화석 에너지와 비교했을 때 상대적으로 확보가 용이한 전기 에너지를 저장 후 전기화학 반응을 통하여 운용되는 에너지 저장 장치이다[1]. 이러한 에

† Corresponding Author: Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), C1 Gas & Carbon Convergent Research, Daejeon 34114, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7642 e-mail: sckang@krict.re.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2021 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

너지 저장 매체는 정전과 같은 에너지 생산 공정에 장애가 발생할 시 원활한 에너지 공급을 통하여 긴급 상황에 대처할 수 있다. 또한, 소비 전력이 높아지는 첨단 기능의 발달과 함께 휴대 제품의 존재 의의인 휴대성은 이차전지의 성능 발달에 달려있다. 그중 3.0~4.3 V의 높은 작동 전압을 갖는 리튬 이차전지는 현재 이차전지 분야에서 가장 많이 활용되고 있다[2]. 그 이유로는 전지 작동에 있어 긴 평탄 구간을 유지함으로써 장비 작동 시 안정적인 전기 에너지 공급이 가능하며 타 이차전지(나트륨, 칼륨 등)와 비교하여 고밀도 에너지를 장시간 공급할 수 있기 때문이다. 또한 충 · 방전 과정에서 이전의 방전 깊이가 전지 용량에 영향을 끼치는 메모리 효과가 작고 가역성이 우수하여 효율적인 전지 활용이 가능하다[3]. 기존의 Li 이차전지는 스마트폰, 휴대용 컴퓨터 등 1회 충전 시 사용자의 기기 사용 시간이 중시되는 장비에 적용되어 고용량 확보를 위한 연구가 진행되었다. 하지만 전동 공구, 에너지 저장 시스템 및 전기 자동차 등 용량뿐만이 아니라 순간적으로 높은 출력 에너지가 요구되는 기기에 이차전지가 활용되면서 고출력 특성이 중요시되고 있다. 이에 따라 이차전지의 용량 확보를 위한 양극재 성능 개선과 함께 방전 과정에서 출력 특성 향상을 위한 음극재개발이 진행되고 있다[4-7].

현재 리튬 이차전지에 사용되고 있는 음극 소재는 천연흑연, 인조흑연, 비정질 탄소(소프트 카본, 하드 카본)가 있다. 그중 기존에 주로 사용되었던 천연흑연은 오랜 기간 지반 하에서 높은 압력을 받아 결정성의 발달이 우수하여 높은 용량(372 $mAhg^{-1}$) 특성을 갖는다. 하지만 한정적인 Li 이온 삽입 경로로 인하여 출력 특성이 낮고 반복적인 충 · 방전 과정에서 부푸는 현상이 발생하여 수명 특성이 저하된다[8]. 이러한 한계로 인하여 최근 사용되는 인조흑연은 석유 잔사유/콜 타르 기반 핏치의 코크스화 후 2700 ℃ 이상의 흑연화를 통하여 제조한다. 인조흑연은 균일한 내부 구조로 인하여 안정적인 수명 특성을 보유하며, 상대적으로 리튬이온의 삽입 경로가 많아 천연흑연에 비하여 높은 출력 특성을 확보할 수 있다. 하지만 흑연계 음극재는 공통으로 Li 이온이 흑연 구조 층간에 삽입되어 용량이 발현되는데 좁은 층간 거리(d_{002})에 삽입되는 과정에서 물리적 저항이 존재하여 고속 충전 특성 향상에 어려움이 있다[9].

한편, 비정질 탄소는 탄소 전구체(석유 잔사유 또는 콜 타르 등)에 1600 ℃ 미만의 열처리를 가하여 제조되며, 흑연화가 진행되지 않은 탄소 소재를 의미한다[10-12]. 인조흑연에 비하여 상대적으로 저온의 온도로 생성된 비정질 탄소는 SP^3 구조와 SP^2 구조가 혼재되어 흑연 층 발달이 어렵고 탄소 구조 층간 거리가 인조흑연에 비하여 넓다[1,13]. 이로 인하여 탄소 층간 Li 이온의 삽입 시 물리적인 저항이 낮으며, Li 이온이 벌크 상 활물질에 흡착되어 높은 출력을 특성을 갖는 음극 소재로 연구되고 있다[14-18]. 하지만 이러한 비정질 탄소는 높은 비가역 용량과 낮은 수명 특성을 보유하고 있으며, 이러한 전기화학적 특성이 비정질 탄소의 어떠한 소재 특성에 의하여 발생하는 것에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 탄소 전구체에 인조흑연 제조 시보다 상대적으로 저온인 1500 ℃ 이하에서 열처리한 저온 열처리 탄소가 음극재로 활용될 시에 전기화학 거동의 변화요인을 소재의 재료적 특성을 통하여 분석하고자 하였다. 석유계 잔사유 기반 등방성 핏치에 600 ℃의 코크스화 공정을 통하여 제조한 코크스에 700~1500 ℃ 범위에서 열처리 공정을 진행하였다. 각 시료는 라만 분광, XRD, N_2 흡 · 탈착 등온선, 원소 분석을 통하여 전기화학적 특성에 영향을 끼칠 것이라 예상되는 물성인 H/C 원소 비, d_{002}, 결정성, 비표면적을 조사하였다. 제조된 음극재로 반쪽 전지를 제작하여 용량, 율속 특성, 초기 쿨롱 효율, 수명 특성을 측정하고 음극재의 물성과 전기화학적 특성의 연관성을 고찰하였다.

Table S1. Elemental Components and Softening Point of Isotropic Pitch

Sample	EA (%)					SP (℃)[1)]
	C	H	O	N	S	
Iso-9	92.07	5.34	2.59	< 0.01	< 0.01	271.1

1) The softening point of the isotropic pitch was tested using ASTM D3416 method using DP-70 (Metler Toledo) equipment. Equipment was stabilized at 50 ℃ for 3 min and heated 3 ℃/min.

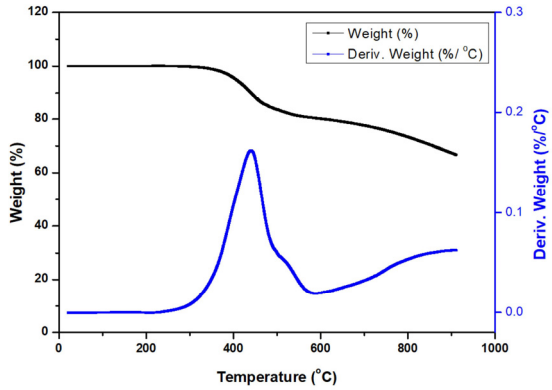

Figure S1. Thermogravimetric analysis of isotropic pitch at N2 atmosphere.

2. 실 험

2.1. 등방성 핏치를 통한 음극 소재 합성

본 실험에서는 석유계 잔사유(petroleum residue) 기반의 등방성 핏치(Anshan Sinocarb Carbon Fibers CO., Ltd, China)를 사용하였으며, 사용된 핏치의 성분과 연화점은 Table S1에 나타내었다. 핏치는 2단계 열처리 공정을 통하여 저온 열처리 탄소를 제조하였으며 1차 열처리 온도는 핏치에 thermogravimetric analysis (TGA) 분석을 통하여 휘발 성분이 제거된 후 첫 평탄 구간인 600 ℃로 설정하였다(Figure S1). 1차 열처리는 N_2 분위기, 5 ℃/min 조건에서 1 h 진행하였으며 1차 열처리로 제조된 코크스화 핏치를 isotropic-600 (Iso-6)으로 명명하였다. 이후 제조된 코크스화 핏치를 700, 900, 1100, 1300 및 1500 ℃로 1 h 동안 2차 열처리하여 저온 열처리 탄소를 제조하였다. 이때, 승온 속도 및 열처리 분위기는 1차 열처리 조건과 동일하게 설정하였으며, 열처리 후에는 25 ℃까지 자연 냉각하였다. 제조된 저온 열처리 탄소를 열처리 온도에 따라 Iso-7, Iso-9, Iso-11, Iso-13 및 Iso-15로 명명하였다.

2.2. 저온 열처리 탄소 물성 분석

제조된 샘플의 C, H, O, N 및 S 원소 비율은 Thermo Scientific Flash 2000의 장비를 사용하여 측정되었다. H와 C의 원소 측정량을 기반으로 H/C 원소 비를 계산하였으며 각 원소의 비율은 동일 시료에 대하여 5회 분석하여 평균값을 적용하였다.

시료의 결정성은 XRD 분석을 통하여 진행되었고 Rigaku, Ultima IV 장비를 사용하였다. 분석은 40 mA 전류, 40 kW의 전압 조건에서 3 ℃/min 주사 속도로 진행되었다. 측정에 사용된 광원은 Cu-Kα (λ =

Table 1. Physical Properties of Heat Treated Carbon according to the Heat Treatment Temperature

Sample	H/C	d_{002} (nm)	L_a (nm)	L_c (nm)	A_D/A_G	Conductivity (S/cm)	True density (g/cm^3)	Specific surface area (m^2/g)
Iso-6	0.66	-	-	-	-	-	1.3578	2.1548
Iso-7	0.20	0.3476	104.18	50.39	3.328	0.17	1.6741	1.6294
Iso-9	0.06	0.3512	113.99	55.14	2.880	37.07	1.9079	1.6875
Iso-11	0.02	0.3494	128.07	61.94	2.405	46.86	1.9784	0.9099
Iso-13	0.00	0.3503	150.16	72.63	2.053	60.92	2.0790	0.7970
Iso-15	0.00	0.3458	269.83	130.51	1.493	82.63	2.1311	0.7277

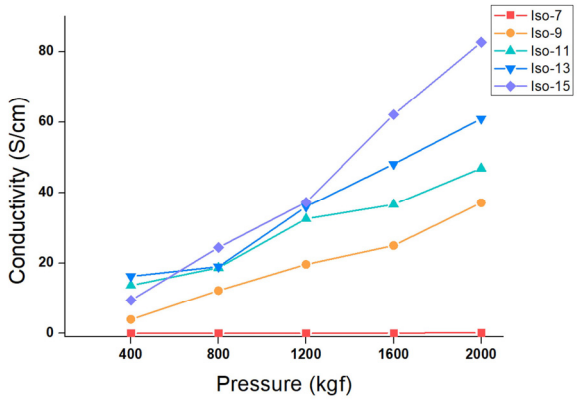

Figure S2. Electrical conductivity of low temperature heated carbon.

1.5418 Å)이었다. d_{002}는 다음의 Bragg 방정식(1)으로 측정되었다. 계산에 활용된 λ는 1.5418 Å 파장이며, B_c는 (002) 신호의 반치전폭(FWHM, full width at half maximum)이다.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2(\sin\theta)} \quad (1)$$

결정 구조인 L_c와 L_a는 (2), (3) 식에 의하여 측정되었다.

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{B_c(\cos\theta)} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B_c(\cos\theta)} \quad (3)$$

표면 결정성 비교는 라만 분광 분석을 통해 A_D/A_G ($Area_{Defect}/Area_{Graphitic}$)의 측정을 통하여 진행되었다. 파장은 532.04 nm이었으며 슬릿 넓이는 50 μm 수준으로 측정하였다.

진밀도는 Micro meritics AccuPyc II 1340를 통한 He 피크노미터를 통하여 측정되었다. 시료는 200 ℃의 진공 오븐에서 전처리를 진행하여 시료 내 수분을 제거한 후 상온 처리 후 0.7185 cm^{3}의 용기에 사용하였다. 이후 장비를 2 h의 안정화 시간을 가진 후 19.5 psig의 헬륨 가스 압 하에서 퍼지와 실험을 각각 5, 3회 진행하였다. 분석은 오차 범위 1%내로 3회 분석한 시료의 평균값을 활용하였다.

전기전도도는 분체저항측정기 HPRM-FA2를 사용하여 측정하였다. 시료 내 빈 공간의 영향을 배제하고 소재의 고유한 전기전도도 측정을 위하여 측정 시료를 동일한 분체 밀도로 형성한 뒤 측정을 진행하였다. 가해진 압력은 0 kgf에서 2000 kgf이었으며(Figure S2), 400 kgf 압력 단위로 측정을 진행하였다. 분석은 2000 kgf에서의 전기전도도를 사용하였으며, 3회 측정하여 평균값을 사용하였다.

열처리 온도에 따라 변화하는 탄소 입자의 배열(모서리면 노출 정도)을 확인하기 위하여 적외선 분광법을 사용하였다. 장비는 Bruker MPA를 사용하였으며 텅스텐 할로겐램프를 사용하여 4000~400 cm^{-1}의 범위에서 측정하였다.

2.3. 반쪽 전지 제조

전기화학 분석을 위한 전지 제조에 있어 양극재가 음극재 고유의 전기화학 성능에 영향을 끼치지 않도록 Li 금속을 사용하여 2032 반쪽 전지를 제조하였다. 활물질과 styrene butadiene rubber (SBR), carboxymethyl cellulose (CMC)의 중량비는 본 연구그룹의 선행 연구를 통해 파악된 최적 비율인 95 : 2.5 : 2.5로 설정하였다[19]. 이후 공자전 혼합기를 사용하여 혼합하였으며, 제조된 슬러리는 두께가 11 μm인 Cu 집전체에 코팅되었다. 코팅된 전극은 건조 후 210 μm 두께로 압연을 진행하여 공극률 35%를 형성하였다. 이후 펀칭기를 통하여 직경 13.5 mm의 활물질 디스크를 제작하였고 반쪽 전지는 Ar이 충진된 글러브 박스에서 조립되었다. 전해질은 1 M Lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$)와 1 : 1 부피 비로 혼합된 ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC)을 사용하였다. 제작된 전지는 활물질의 충분한 전해질 포화를 위하여 24 h 동안 에이징을 거친 후 전기화학 거동 분석을 진행하였으며 이때 분석 장비는 WBCS 3000 battery cycler (Won A Tech)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저온 열처리 탄소 재료 특성

저온 열처리 탄소의 물리·화학 특성을 Table 1에 자세히 나타내었다.

원소 분석 결과 H/C 원소 비는 Iso-6 (0.66)에서 Iso-11 (0.02)까지 급격하게 감소되었으며 1300 ℃ 이상에서 제조된 샘플에서는 0.0에 수렴하였다. 이는 1300 ℃ 이하에서 저온 열처리 탄소의 탈수소화가 종결되었기 때문으로 판단된다. 이는 CH_4와 같은 저비점 휘발 물질의 제거와 저분자량 지방족이 방향족 성분으로 중합되는 과정에 기인한다[20].

XRD를 통하여 측정한 d_{002}는 열처리 온도 상승에 따른 변화가 없는 반면, L_a 및 L_c는 증가하였다. 일반적으로 석유계 핏치의 경우 d_{002}의 흑연 구조 발달은 2200 ℃ 이상의 고온 열처리 온도에서 뚜렷하게 진행된다[21,22]. 본 연구에서 시행한 1500 ℃ 이하 저온 열처리 조건에서는 흑연 층간 구조 발달이 미흡하였기 때문에 d_{002} 변화가 미약하였으나 L_a와 L_c는 입자 간 결합 및 적층이 형성되어 증가한 것으로 파악된다[23]. 특히 Iso-15 시료는 Iso-13 시료의 진밀도와 비표면적 면에

Table 2. Electrochemical Characteristics of Low Heat Treated Carbon

Samples	Capacity(mAh/g)		I.C.E. (%)	Capacity (mAh/g) (under 0.01 V)	Rate-performance (%)(2 C/0.1 C)	Cycle performance (%)
	1st charge	1st discharge				
Iso-7	967.35	733.25	75.58	458.89	70.91	52.42
Iso-9	499.78	397.68	75.60	229.87	80.14	83.68
Iso-11	320.35	273.61	85.41	143.47	89.51	93.87
Iso-13	255.06	236.76	92.83	43.70	95.53	98.79
Iso-15	240.57	213.78	88.86	59.38	95.59	96.96

서 큰 차이가 없지만, L_a와 L_c의 차이는 컸다. 이는 흑연 구조의 층 배열이 1200 ℃의 소성 코크스화 과정에서 형성되며, 1500 ℃ 이상의 열처리 공정에서는 배열된 분자 간 결합이 진행되어 결정성이 크게 발달한 것으로 분석된다[24].

전기전도도는 결정성이 발달되는 SP^2 구조 형성에 따라 향상된다. 이는 탄소의 SP^2 결합이 흑연 구조를 이루면서 층간을 통한 전자의 이동이 자유롭기 때문이다[25]. 실제로 전기전도도는 Iso-7 시료는 전도도가 매우 미비한 0.17 S/cm으로 나타났지만, 열처리 온도가 상승함에 따라 확연히 증가하였으며 1500 ℃ 열처리 시료의 전도도는 82.63 S/cm으로 나타났다.

라만 분광 분석을 통해 측정된 저온 열처리 탄소의 결정화도는 열처리 온도 상승에 따라 증가한다. 일반적으로 석유계 핏치는 800 ℃ 이상부터 비정질의 판상 구조가 형성되며 이후 열처리 온도 상승에 따라 결함의 제거와 흑연 구조 층의 평면상 발달이 형성된다[26,27]. 이러한 결정성 발달은 XRD 분석 결과인 L_a, L_c의 증가와 A_D/A_G가 3.328에서 1.493까지 감소함을 통하여 확인할 수 있다. 특히, 재배열로 인하여 L_a, L_c의 증가가 두드러진 Iso-13과 Iso-15 시료 간 A_D/A_G 감소 폭이 다른 시료와 비교하였을 때 가장 높았다.

비표면적은 열처리 온도에 따라 상승하는 진밀도와 상반되어 지속적으로 감소하였다. 이는 저온 열처리 탄소의 초기 SP^3 구조는 열처리 온도 상승에 따라 SP^3 구조로 진행되며 결정성이 향상됨에 기인한다[28-30]. 이 과정에서 SP^3 구조로 인하여 조밀하지 못하였던 기존 입자가 재배열이 진행되면서 진밀도 향상과 비표면적 감소로 이어졌다.

3.2. 저온 열처리 탄소의 전기화학 특성

충전은 CC/CV (constant current/constant voltage)로 진행되었으며 방전은 CC 과정으로 진행되었다. 전압 범위는 0.01 V에서 2.5 V 이었으며 전류 제한은 0.1 C로 설정하였다. 율속 특성 측정을 위하여 0.1-0.5-1.0-2.0-0.1 C를 각 3주기 진행하였으며 수명 특성은 0.1 C 수준에서 25주기로 진행한 반쪽 전지를 통하여 측정하였다. 이때, 모든 시료에 대하여 1 C는 250 $mAhg^{-1}$로 진행하였다.

이를 통해 측정된 저온 열처리 탄소의 전기화학 결과는 Table 2를 통하여 표현하였다.

Mochida 등은 비정질 탄소의 방전 과정 중, 탄소 소재의 열처리 온도에 따라 전압 구간 별 뚜렷한 방전 용량 변화를 파악하였고, 전압 구간에 따라 구별되는 용량 발현 메커니즘을 제시하였다[31]. Table 3은 이에 따라 측정된 방전 용량을 영역 I (0.25~0.8 V, 표면 흡착), 영역 II (0.0~0.25 V, 층간 삽입), 영역 III (0.8~2.0 V, 공극 및 모서리 면 축적)으로 구별하였으며, 각 영역이 총 방전 용량에서 차지하는 비율을 나타내었다(각 영역별 정량 용량은 Table S2에 나타내었다). 각 영역별 용량 변화를 분석하였을 때 Iso-7 시료에서 58.10%로 가장 높은 용량 비를 차지했던 영역 III 용량은 열처리 온도가 상승하며 16.42%로 감소하였다. 반면, Li 이온이 흑연 구조의 층간 삽입을 나타내는 영역 II 용량의 비율은 10.74%에서 46.04%로 증가하였다. 입자의 표면에 흡착을 통해 용량이 발생하는 영역 I 용량은 열처리 온도와 무관하게 일정한 비율을 유지하였다.

Table 3. First Cycle Discharge Capacity of Low Heated Carbon according to Site

Sample	0~0.25 V (%) (site II)	0.25~0.8 V (%) (site I)	0.8~1.5 V (%) (site II)
Iso-7	10.74	31.6	58.10
Iso-9	22.67	37.09	40.24
Iso-11	33.82	41.30	24.88
Iso-13	40.78	38.90	20.31
Iso-15	46.04	37.54	16.42

Table S2. First Cycle Discharge Capacity of Low Heated Carbon according to Site

Sample	0~0.25 V (mAh/g) (site II)	0.25~0.8 V (mAh/g) (site I)	0.8~1.5 V (mAh/g) (site III)
Iso-7	76.41	221.70	413.34
Iso-9	87.04	142.43	154.54
Iso-11	90.30	110.27	66.43
Iso-13	90.21	86.04	44.91
Iso-15	97.31	79.35	34.70

초기 쿨롱 효율은 첫 번째 충 · 방전에서 방전된 용량과 충전된 용량 비이며 열처리 온도 상승에 따라 75.58%에서 92.83%까지 증가하였다. 일반적으로 초기 쿨롱 효율은 solid electrolyte interface (SEI) 층 형성과 0.01 V 이하에서 발현되는 비가역 용량의 영향을 받는다[32]. 저온 열처리 탄소는 열처리 온도 상승에 따라 0.01 V 이하의 비가역 용량이 감소하였으면서 이에 기인하여 초기 쿨롱 효율이 증가를 확인하였다. 이러한 초기 쿨롱 효율의 증가는 Iso-15에서 88.86%로 감소를 나타냈다. 이는 열처리 온도 상승에 의하여 1300 ℃ 미만에서 발생하는 SP^3 구조의 SP^2 구조 전환에서, 1500 ℃부터 SP^2 입자의 결합을 통한 흑연 평면 구조 형성으로 분자 거동이 변환되었기 때문으로 판단된다[28,29]. 이러한 분자 거동은 적외선 분광법을 통하여 분석하였다. 모서리면은 기저면보다 반응성이 높아 대기 노출 시 산소 관능기가 형성된다[33]. Figure S3는 저온 열처리 탄소의 산소 관능기 형성 정도를 분석하였고 Iso-15 시료의 낮은 투과도를 통하여 기저면 노출이 높아진 것을 파악하였다.

율속 특성 분석은 2 C로 첫 번째 주기와 이후 0.1 C의 첫 번째 주기

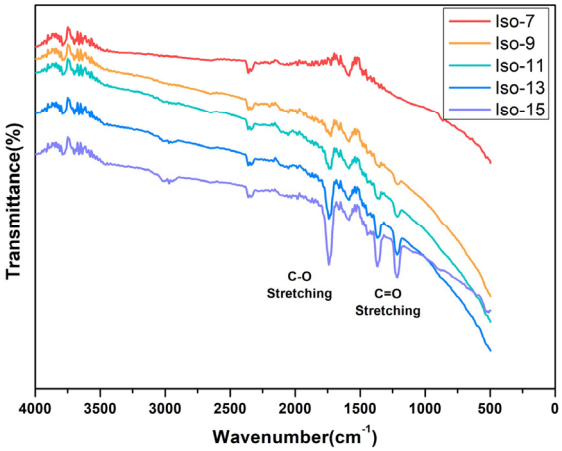

Figure S3. Infrared spectrometer of low temperature heated carbon.

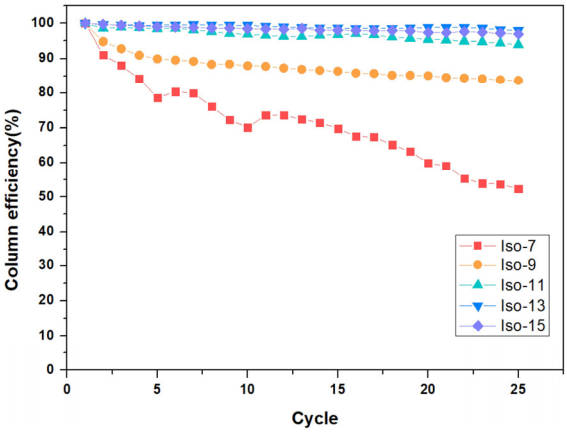

Figure 1. Cycle performance of low temperature heated carbon.

의 비를 통해 진행되었다. 율속 특성에 대하여 0.1 C로 10회 충·방전을 통하여 충분한 SEI 층 형성을 유도하여 율속 특성 측정 과정에서 SEI 층 형성이 발생하지 않도록 하였다. 이때, 율속 특성은 열처리 온도 상승에 따라 지속적으로 증가하였다.

Figure 1은 충·방전 진행에 따른 각 시료의 쿨롱 효율을 나타내며 수명 특성을 표현한다. 저온 열처리 탄소는 충·방전 사이클 진행에 따라 쿨롱 효율이 감소하였으며 열처리 온도 증가에 따라 수명 특성이 향상되었다. Iso-7과 Iso-9이 각각 52.43과 83.68%로 뚜렷한 감소가 보였다. 반면, Iso-11, Iso-13, Iso-15는 25회 충·방전 간 유사한 쿨롱 효율을 보였고 Iso-13 시료가 98.79%로 가장 높은 수명 특성을 보여 초기 쿨롱 효율과 같이 Iso-13 시료를 기점으로 감소 경향을 보였다.

3.3. 저온 열처리 탄소의 물리·화학 특성과 전기화학 특성의 관계성

분석을 통하여 저온 열처리 탄소의 물리·화학 특성과 전기화학 특성의 변화를 측정하였다. 이후 전기화학 특성 변화를 근거로 관련성이 높다고 판단된 4가지 물리·화학 특성(H/C 원소 비, 진밀도, 비표면적, A_D/A_G)을 선정하였다. 결론적으로 음극재의 대표적인 전기화학 특성(초기 방전 용량, 초기 쿨롱 효율, 율속 특성, 수명 특성)과 관계성 파악을 위하여 선형 회귀 곡선을 작성하였으며 이때의 결정계수(R^2)를 통하여 각 특성 간 인과관계를 고찰하였다.

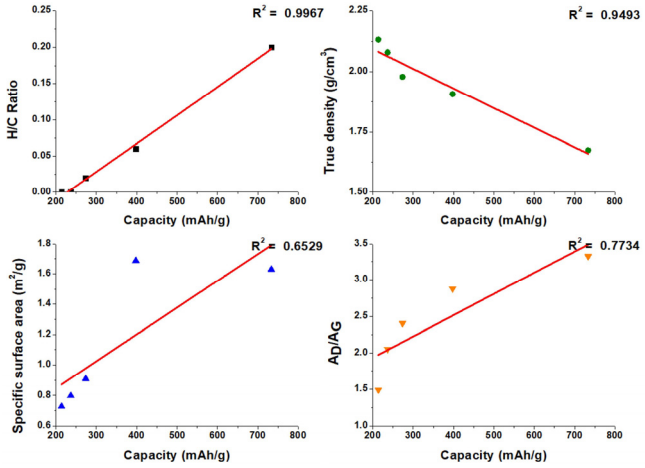

Figure 2. Relationship of discharge capacity with physical and chemical characteristics.

3.3.1. 초기 방전 용량

Figure 2는 저온 열처리 탄소의 초기 방전 용량과 물리·화학 특성 간의 관계성을 나타내었다. 음극재의 용량이 주로 활물질의 입자 구조에 기인하는 것을 고려하더라도 H/C 원소 비가 0.20에서 0.0으로 감소함에 따라 방전 용량은 733.25 $mAhg^{-1}$에서 213.78 $mAhg^{-1}$으로 낮아졌으며, 0.9976의 높은 결정계수를 보였다. 이는 H 원소가 음극 활물질 내에 존재할 때 Li 이온이 $C_2H_2Li_2$와 같은 탄화수소의 형성과 Li-Li 금속화를 발생시키기 때문이다[34-37]. 이러한 부산물은 탄소 활물질의 H 원소 대부분이 입자의 모서리 면에 존재하므로 모서리 면에서 Li 이온 소모와 함께 생성된다[38]. 이러한 모서리 면에서 소모되는 Li 이온은 영역 III 용량으로 표현되며 전체 방전 용량에 대하여 큰 비중을 차지한다. 따라서 H/C 원소 비와 용량이 밀접한 관계성을 갖는 것으로 나타났다.

한편, 용량에 있어 진밀도 또한 0.9493의 결정계수로 높은 관계성을 보였다. 진밀도 측정에 사용된 He 피크노미터의 신뢰구간은 미세구조를 포함하므로 미세 구조의 총량 변화를 반영할 수 있다[39]. 따라서 열처리 온도 상승에 따른 일부 진밀도의 증가는 미세구조의 감소로부터 영향을 받는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 미세구조의 감소는 Li 이온이 축적되는 공간의 감소이므로 영역 III 용량을 감소시킨다. 반면, 비표면적 측정에 활용된 N_2 흡·탈착 등온선을 통한 미세공극의 신뢰구간은 0.7 nm 이상으로, 0.7 nm 이하의 미세 기공 변화를 반영하기 어려워 타 물리·화학 특성보다 결정계수가 비교적 낮았다[40]. 따라서 비표면적은 표면 흡착을 통해 발생하는 영역 I 용량과 더욱 밀접하게 관련되어 있다.

반면, 초기 방전 용량에 대하여 비표면적과 A_D/A_G 특성의 결정계수는 0.6529와 0.7734로 다른 두 물리·화학 특성보다 낮은 관계성을 나타냈다.

3.3.2. 초기 쿨롱 효율

Figure 3은 저온 열처리 탄소의 초기 쿨롱 효율과 물리·화학 특성의 선형그래프를 통한 관계성을 나타낸다. 초기 쿨롱 효율은 비표면적과 진밀도에 높은 관계성을 갖는다. 이는 음극 활물질의 초기 쿨롱 효율을 결정하는 가장 주요한 요인이 일반적으로 활물질 표면에서 발생하는 SEI 층형성이기 때문이다[41]. SEI 층 형성에 소모되는 Li 이온은 방전 과정에서 비가역적 반응으로 인하여 활물질로부터 탈리가

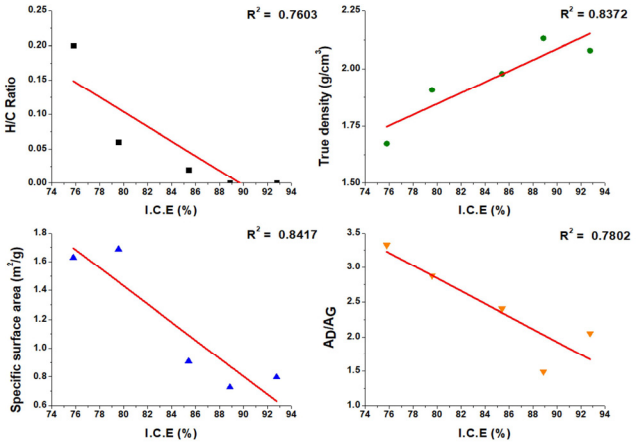

Figure 3. Relationship of initial coulomb efficiency with physical and chemical characteristics.

이뤄지지 않는다. 이때 비표면적이 높을수록 SEI 층 형성에 더욱 많은 Li 이온의 소모가 발생하여 쿨롱 효율이 감소한다[42]. 미세구조와 관련된 방전 용량과는 다르게 SEI 층은 벌크 입자 표면 전체에서 발생하기 때문에 비표면적과 진밀도 간에 유사한 관계성을 보인다.

H/C 원소 비와 A_D/A_G은 0.8 이하의 결정계수를 나타내면서 상대적으로 낮은 관계성을 보였다.

3.3.3. 율속 특성

저온 열처리 탄소의 율속 특성과 물리 · 화학 특성 간의 관계성은 Figure 4로 나타내었다. 율속 특성은 진밀도와 0.9498의 결정계수로 높은 관계성을 나타냈으며 이 값은 비표면적의 관계 계수 0.7830과 차이가 존재하였다. 앞서 언급한 각 분석의 신뢰 구간 차이를 근거로 율속 특성의 변화는 미세구조에 기인한 것으로 판단하였다. 미세구조의 발달에 따라 굴곡률이 증가하는데, 이는 Li 이온 확산의 장애 요인으로 알려져 있다[43,44]. 이에 따라 저온 열처리 탄소의 미세공극 양의 감소가 율속 특성 향상에 기여하는 것으로 사료된다.

결정화도 또한 율속 특성과 긴밀한 관계성을 갖는 것으로 나타났다. 결정 구조의 발달은 탄소 활물질의 SP^2 구조 발달을 의미하며, 자유전자 증가에 의한 전도도 증가를 유도한다[45]. 저온 열처리 탄소는 열처리 온도 상승에 따른 결정성 향상에 의하여 전기전도도가 증가되었으며[26], 전기전도도의 증가는 빠른 전기화학 반응을 결정하는 요인이므로 결정성과 율속 특성 간 높은 관계성을 보였다.

H/C 원소 비는 진밀도와 A_D/A_G보다는 상대적으로 낮지만 0.8245의 결정계수를 나타내었다. H/C 원소 비가 감소할수록 율속 특성은 증가하게 되는데, 이는 H 원소로 인하여 Li 이온이 포함된 화합물이 탄소 구조 층간 삽입이나 흡착과 비교하여 높은 에너지가 요구되는 것에 기인한다[34,35]. 짧은 반응 시간이 제공되는 높은 율속에서 이러한 높은 반응 에너지로 인하여 Li 이온의 탈리가 덜 발생한 것으로 파악된다.

3.3.4. 수명 특성

Figure 5는 저온 열처리 탄소의 수명 특성과 물리 · 화학 특성 간 관계성을 표현하고 있다. 수명 특성에서 가장 관련성이 높은 물리 · 화학 특성은 0.9962의 결정계수를 갖는 H/C 원소 비이다. 수명 특성은 H/C가 높아짐에 따라 선형적으로 감소한다. 이는 H 원소로 인한 음극 활물질 내 Li 이온이 탈리 과정에서 삽입 과정보다 높은 전압이 요구되는 이력현상에 기인한다. 이러한 이력현상은 과도한 SEI 층 및 $C_2H_2Li_2$

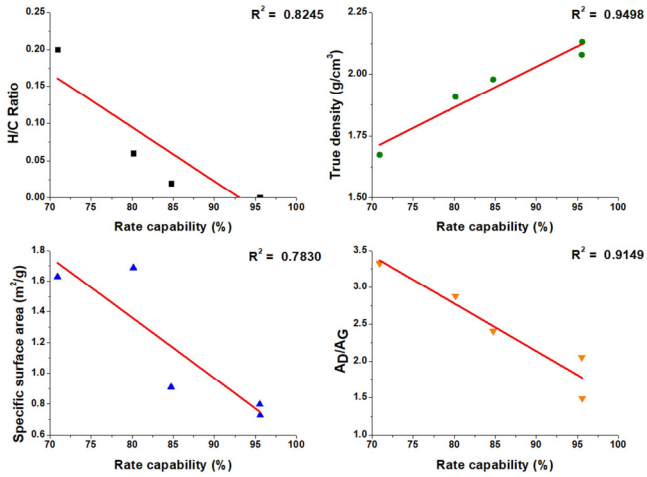

Figure 4. Relationship of rate capability with physical and chemical characteristics.

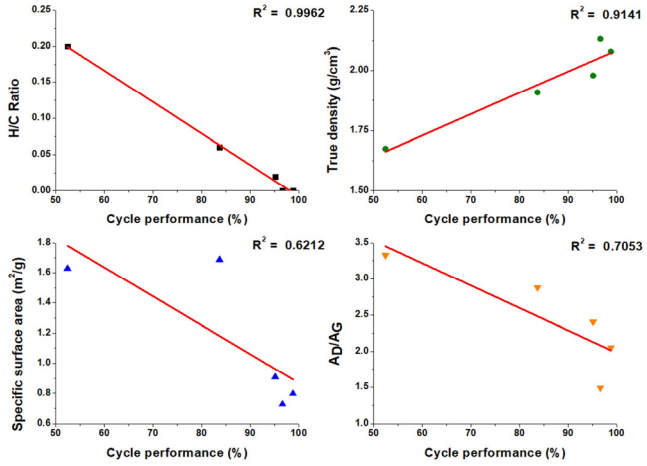

Figure 5. Relationship of cycle performance with physical and chemical characteristics.

와 같은 탄화수소 화합물이 Li 이온 이동을 방해하기 때문이다[46]. Li 이온 이동 장애는 높은 활성화 에너지가 요구되어 전지 내 온도 상승을 유발하며 내부 열화 현상으로 인한 전지의 수명 감소 원인이 된다. 또한, 전해질로부터 Li 이온 전달의 장애는 덴드라이트, 금속 Li의 증착을 발생시켜 충 · 방전이 진행될수록 이온 이동도 감소를 야기한다[47]. 분해 과정에서 발생한 H 원소는 불필요한 EC 전해질의 분해를 발생시킨다[48]. 이는 hydroxyl (C-OH), carboxylic acid (COOH)과 같은 H 원소 부산물이 전자 기여체로 작용하여 전해질로의 과도한 전자 이동을 발생시키기 때문이다. 이러한 반응은 전해질의 분해 반응으로 인한 부산물을 형성하며[49], 충 · 방전 과정에서 흑연 구조 층간으로 동반 삽입(co-intercalation)되면서 흑연 구조 층의 박리를 초래한다[48]. 박리된 흑연 구조로 인하여 반복되는 충 · 방전 과정에서 새로운 SEI 층이 지속적으로 발생되며 불필요한 전해질 소모로 인하여 전지 내 전해질을 고갈시킨다. 이러한 전해질 소모는 활물질 간 Li 이온의 전달에 장애 요소가 되어 전지의 수명이 감소된다. 이러한 이유로 H/C 원소 비가 감소할수록 수명 특성이 향상되는 관계성을 보인다.

또한, 수명 특성은 진밀도에 대하여 0.9141의 결정계수를 보이며 높은 상관관계를 보였다. 이러한 높은 관계성을 보이는 원인은 미세구

조로 인한 활물질 표면의 굴곡은 Li 이온의 농도 구배를 형성하여 활물질 표면에 Li 덴드라이트 및 금속 리튬 흡착을 가속시키는 것에 기인한다[50,51]. 미세공극의 감소를 의미하는 활물질의 밀도 증가는 활물질 내 Li 이온 농도 구배 형성을 완화한다[52]. 또한, 반복되는 충·방전 과정에서 분극 저항이 상승되는 것을 억제하여 수명 특성이 향상된다[53]. 이에 따라 진밀도의 증가에 따라 수명 특성이 향상되는 관계를 보인다.

비표면적과 A_D/A_G는 0.7 이하의 결정계수를 보이며 수명 특성에 대하여 상대적으로 낮은 관계성을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는, 등방성 핏치의 코크스화 후 열처리 온도를 달리하여 저온 열처리 탄소를 제조하고, 물리·화학 특성 및 전기화학 특성 간의 관계성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저온 열처리 탄소의 용량은 H/C원소 비와 진밀도에 밀접한 관계가 존재하였다. H 원소의 부가적 반응으로 인하여 초기 용량은 증가하였으나 이러한 용량은 충·방전이 반복됨에 따라 비가역적 용량으로 전환되므로 H 원소의 제거가 음극재 제조 공정에 수반되어야 한다. 진밀도상승에 따라 초기 용량은 감소하였는데 이는 미세구조에 대한 Li 이온의 축적에 기인하였다. 이러한 용량은 높은 방전 전위 형성에 의한 낮은 구동 전압 야기하므로 미세구조 제거를 통해 억제되어야 한다.

2. 초기 쿨롱 효율은 벌크 상 표면에서 형성되는 SEI 층으로 인하여 비표면적의 감소, 진밀도의 증가에 따라 상승하였다. 따라서 초기 쿨롱 효율 향상을 위해서는 열처리 온도 상승을 통해 활물질 표면의 거칠기를 감소시켜 SEI 층 형성에 소모되는 Li 이온 양을 감소시켜야 한다.

3. 율속 특성은 진밀도와 결정화도가 상승할수록 증가하였다. 이는 미세구조가 제거되며 진밀도가 상승할수록 표면 굴곡도가 감소하여 Li 이온의 확산도가 증가하게 되며, 결정화도 증가로 전기전도도가 상승하기 때문이다. 따라서 전기화학 특성 향상을 위하여 열처리 온도 상승을 통한 진밀도와 결정화도의 상승이 요구된다.

4. 수명 특성은 H/C 원소 비 감소 및 진밀도 증가에 따라 향상되었다. 이는 각각 H 원소로 인한 지속적인 전해질 소모 및 미세구조로 인한 Li 이온의 금속화감소에 기인한다. 따라서 수명 특성 향상을 위해서 H 원소와 미세구조 제거 공정이 요구된다.

결론적으로 저온 열처리 탄소의 전기화학 특성에 관여하는 물리·화학 특성을 파악하여 전기화학 특성과 재료 특성과의 인과 관계를 파악하였다.

감 사

이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임('10083621').

References

1. Y. J. Han, Y. J. Kwon, J. U. Lee, and J. S. Im, Recent progress on carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries, *Polym. Sci. Tech.*, **28**, 195-200 (2017).
2. K. Zaghib, F. Brochu, A. Guerfi, and K. Kinoshita, Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite, *J. Power Source*, **103**, 140-160 (2001).
3. M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, and B. L. Lucht, Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **117**, 1257-1267 (2013).
4. Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; Past 10 years and the future, *J. Power Sources*, **100**, 101-106 (2001).
5. H. Liu, D. Su, R. Zhou, B. Sun, G. Wang, and S. Z. Qiao, Highly ordered mesoporous MoS2 with expanded spacing of the (002) crystal plane for ultrafast lithium ion storage, *Adv. Energy Mater.*, **21**, 970-975 (2012).
6. H. Hu and G. Chen, Electrochemically modified graphite nanosheets and their nanocomposite films with poly(vinyl alcohol), *Polym. Compos*, **31**, 1770-1775 (2010).
7. G. H. Chen, D. J. Wu, W. G. Weng, and W. L. Yan, Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2506-2513 (2001).
8. J. H. Lee, S. K. Lee, U. Y. Paik, and Y. M. Choi, Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance, *J. Power Sources*, **147**, 249-255 (2005).
9. H. Azuma, H. Imoto, S. I. Yamada, and K. Sekai, Advanced carbon anode materials for lithium ion cells, *J. Power Sources*, **81**, 1-7 (1999).
10. J. Robertson, Amorphous carbon, *Adv. Phys.*, **35**, 317-374 (1986).
11. Y. Li, L. Mu, Y. S. Hu, H. Li, L. Chen, and X. Huang, Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, **2**, 139-145 (2016).
12. Y. Li, Y. S. Hu, H. Li, L. Chen, and X. Huang, A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 96-104 (2016).
13. Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng, and J. R. Dahn, Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins, *Carbon*, **34**, 193-200 (1996).
14. S. M. Jafari, M. Khosravi, and M. Mollazadeh, Nanoporous hard carbon microspheres as anode active material of lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, **203**, 9-20 (2016).
15. Y. Abe, T. Saito, and S. Kumagai, Effect of prelithiation process for hard carbon negative electrode on the rate and cycling behaviors of lithium-ion batteries, *Batteries*, **4**, 1-16 (2018).
16. R. Väli, A. Jänes, T. Thomberg, and E. Lust, Synthesis and characterization of d-glucose derived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **253**, 536-544 (2017).
17. Y. Sato, K. Nagayama, Y. Sato, and T. Takamura, A promising active anode material of Li-ion battery for hybrid electric vehicle use, *J. Power Sources*, **189**, 490-493 (2009).
18. N. N. Sinha, T. H. Marks, H. M. Dahn, A. J. Smith, J. C. Burns, D. J. Coyle, J. J. Dahn, and J. R. Dahn, The rate of active lithium loss from a soft carbon negative electrode as a function of temperature, time and electrode potential, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 1672-1681 (2012).
19. S. E. Lee, J. H. Kim, Y. S. Lee, B. C. Bai, and J. S. Im, Effect of crystallinity and particle size on coke-based anode for lithium ion batteries, *Carbon Lett.*, **30**, 545-553 (2020).
20. N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki, and M. Kanda, Large hysteresis during lithium insertion into and extraction from high-capacity dis-

ordered carbons, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 478-482 (1998).
21. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, 2nd, 1-10, Woodhead Publishing, Sawston, England (1993).
22. S. Otani, On the carbon fiber from the molten pyrolysis products, *Carbon*, **3**, 31-34 (1965).
23. K. I. Kamiya, M. Inagaki, M. Mizutani, and T. Noda, Effect of pressure on graphitization of carbon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2169-2172. (1968).
24. A. Oberlin, J. N. Rouzaud, and J. Goma, Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés, *J. Chim. Phys.*, **81**, 701-710 (1984).
25. J. Tebo, *McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry*, 2nd, 455-459, McGraw-Hill Education, NY, USA (1993).
26. M. R. Ammar, N. Galy, J. N. Rouzaud, N. Toulhoat, C. E. Vaudey, P. Simon, and N. Moncoffre, Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing, *Carbon*, **95**, 364-373 (2015).
27. D. B. Schuepfer, F. Badaczewski, J. M. Guerra-Castro, D. M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, and P. J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, **161**, 359-372 (2020).
28. H. Marsh and J. Griffiths, New processes and new applications, *Ext. Abst. of International Symposium on Carbon*, Toyohashi, Japan (1982).
29. M. Inagaki, and K Feiyu, *Carbon Materials Science and Engineering*, Tsinghua Univ. Press., 37-40, Beijing, China (2006).
30. P. L. Walker and P. A. Thrower, *Chemistry and Physics of Carbon*, 149-151, CRC Press, Florida, USA (1993).
31. I. Mochida, C. H. Ku, S. H. Yoon, and Y. Korai, Anodic performance and mechanism of mesophase-pitch-derived carbons in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **75**, 214-222 (1998).
32. B. H. Kim, J. H. Kim, J. G. Kim, and J. S. Im, Controlling the electrochemical properties of an anode prepared from pitch-based soft carbon for Li-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 99-104 (2017).
33. T. Ishii, Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, H. Oka, N. Setoyama, and T. Kyotani, Analyses of trace amounts of edge sites in natural graphite, synthetic graphite and high-temperature treated coke for the understanding of their carbon molecular structures, *Carbon*, **125**, 146-155 (2017).
34. P. Zhou and P. Papanek, High capacity carbon anode materials: Structure, hydrogen effect, and stability, *J. Power Sources*, **68**, 296-300 (1997).
35. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, A mechanism of lithium storage in disordered carbons, *Science*, **264**, 556-558. (1994).
36. A. Claye and J. E. Fischer, Short-range order in disordered carbons: Where does the Li go?, *Electrochim. Acta*, **45**, 107-120 (1999).
37. K. Leung and J. L. Budzien, Ab initio molecular dynamics simulations of the initial stages of solid-electrolyte interphase formation on lithium ion battery graphitic anodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6583-6586 (2010).
38. T. Ishii, S. Kashihara, Y. Hoshikawa, J. I. Ozaki, N. Kannari, K. Takai, T. Enoki, and T. Kyotani, A quantitative analysis of carbon edge sites and an estimation of graphene sheet size in high-temperature treated, non-porous carbons, *Carbon*, **80**, 135-145 (2014).
39. R. Schäublin, J. Henry, and Y. Dai, Helium and point defect accumulation: (i) microstructure and mechanical behavior, *C. R. Phys.*, **9**, 389-400 (2008).
40. K. kaneko and C. Ishii, Superhigh surface area determination of microporous solids, *Colloid Surf.*, **67**, 203-212 (1992).
41. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, **105**, 52-76 (2016).
42. T. Zheng, A. S. Gozdz, and G. G. Amatucci, Reactivity of the solid electrolyte interface on carbon electrodes at elevated temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4014-4018 (1999).
43. C. Heubner, M. Schneider, and A. Michaelis, Diffusion-limited C-rate: A fundamental principle quantifying the intrinsic limits of Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1-7 (2020).
44. D. W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, and R. E. Garcia, Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **21**, 1-17 (2013).
45. D. B. Schuepfer, F. Badaczewski, J. M. Guerra-Castro, D. M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, and P. J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, **161**, 359-372 (2020).
46. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, **26**, 725-763 (1998).
47. P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z.Bazant, Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3221-3229 (2016).
48. A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Npj Comput. Mater.*, **4**, 1-26 (2018).
49. T. Zheng, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn, Hysteresis during lithium insertion in hydrogen-containing carbons, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2137-2145 (1996).
50. Z. Jiang, M. Alamgir, and K. M. Abraham, The electrochemical intercalation of Li into graphite in Li/polymer electrolyte/graphite cells, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 333-340 (1995).
51. Z. Cao, B. Li, and S. Yang, Dendrite-free lithium anodes with ultra-deep stripping and plating properties based on vertically oriented lithium-copper-lithium arrays, *Adv. Mater.*, **31**, 1-6 (2019).
52. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, **26**, 725-763 (1998).
53. J. Shim and K. A. Striebel, Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **119**, 934-937 (2003).

Authors

Tae Kyung Whang; B.Sc., Researcher Student, Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 34114, Republic of Korea; wtk0716@krict.re.kr

Ji Hong Kim; B.Sc., Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 34114, Republic of Korea; pic10@krict.re.kr

Ji Sun Im; Ph.D., Senior Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 34114, Republic of Korea; jsim@krict.re.kr

Seok Chang Kang; Ph.D., Senior Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology, Deajeon 34114, Republic of Korea; sckang@krict.re.kr